Reaktionen bicyclischer Ketone mit Trifluormethansulfonsäureanhydrid

Dissertation
zur Erlangung des Grades eines
Doktors der Naturwissenschaften
dem Fachbereich Chemie
der Eberhard-Karls-Universität Tübingen

vorgelegt von
Gerda Zartner
aus Ulm

1975

1974

75 68

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41546528_0012

Reaktionen bicyclischer Ketone mit Trifluormethansulfonsäureanhydrid

Dissertation
zur Erlangung des Grades eines
Doktors der Naturwissenschaften
dem Fachbereich Chemie
der Eberhard-Karls-Universität Tübingen

vorgelegt von
Gerda Zartner
aus Ulm

1975

UNIV.
LEIDEN
BIBL.

Tag der mündlichen Prüfung: 26.11.1974

Dekan: Professor Dr. E. Lindner

1. Berichterstatter: Professor Dr. W. Kraus

2. Berichterstatter: Professor Dr. H. Stegmann

Die vorliegende Arbeit wurde in der Zeit von
Oktober 1970 bis August 1973 unter der Leitung von
Herrn Professor Dr. W. Kraus
im Chemischen Institut der Eberhard-Karls-
Universität Tübingen durchgeführt

Meinem verehrten Lehrer,

Herrn Professor Dr. W. Kraus,

danke ich aufrichtig für die Themenstellung, eine große Zahl von Anregungen, sein stetes Interesse und die hochherzige Unterstützung bei der Durchführung dieser Arbeit.

I N H A L T S V E R Z E I C H N I S

I. THEORETISCHER TEIL

1. Einleitung..... 1

2. Das Bicyclo(2.2.2)octan-System..... 13

2.1. Darstellung der Ausgangsverbindungen..... 13

2.1.1. Darstellung von p-Toluolsulfonsäureanhydrid.. 13

2.1.2. Darstellung von Trifluormethansulfonsäureanhydrid..... 13

2.1.3. Darstellung von 1-Methyl-4-hydroxy-bicyclo-(2.2.2)octanon-(2)..... 14

2.1.4. Darstellung von 1-Methyl-4-acetoxy-bicyclo-(2.2.2)octanon-(2)..... 14

2.2. Umsetzungen von Bicyclo(2.2.2)octanon-Derivaten..... 16

2.2.1. Umsetzung von 1-Methyl-4-acetoxy-bicyclo-(2.2.2)octanon-(2)..... 16

2.2.1.1. mit p-Toluolsulfonsäureanhydrid..... 16

2.2.1.2. mit Trifluormethansulfonsäureanhydrid..... 16

2.2.2. Umsetzung von 1-Methyl-4-hydroxy-bicyclo-(2.2.2)octanon-(2) mit Trifluormethansulfonsäureanhydrid..... 27

2.2.3. Umsetzung von 1-Methyl-4-hydroxy-bicyclo(2.2.2)-octanon-(2) und 1-Methyl-4-acetoxy-bicyclo-(2.2.2)octanon-(2) mit Trifluormethansulfonsäure..... 32

2.3. Identifizierung des Triflatgemisches von I.2.2.1.2..... 32

2.3.1. Fragmentierung mit Kalium-tert.-butylat..... 35

2.3.2. Fragmentierung mit $LiAlH_4$..... 36

2.3.2.1.	Reduktionen	36
2.3.2.2.	Oxidation, Hydrierung, Reduktion	42
3.	Das Bicyclo(3.2.1)octan-System	50
3.1.	Einleitung	50
3.2.	Darstellung von Bicyclo(3.2.1)octanon-(2)	50
3.3.	Umsetzung von Bicyclo(3.2.1)octanon-(2) mit Trifluormethansulfonsäureanhydrid	51
3.4.	Trennversuche	54
3.5.	Identifizierung der Triflate	55
3.5.1.	Hydrolyse des unter I.3.4. gewonnenen Triflatgemisches	55
3.5.2.	Darstellung von Bicyclo(3.2.1)octanol-(2) aus 2-Acetoxy-bicyclo(3.2.1)octen-(2)	56
3.5.2.1.	Darstellung von 2-Acetoxy-bicyclo(3.2.1)-octen-(2)	56
3.5.2.2.	Reduktion von 2-Acetoxy-bicyclo(3.2.1)-octen-(2) mit $LiAlH_4$	56
3.5.3.	Darstellung von Bicyclo(3.2.1)octanol-(2) durch Reduktion von Bicyclo(3.2.1)octanon-(2)	57
3.5.4.	Reduktion	57
3.5.5.	Hydrierung	61
3.5.6.	Oxidation	61
3.6.	Umsetzung von Bicyclo(3.2.1)octanon-(2) mit Trifluormethansulfonsäure	
4.	Das Bicyclo(2.2.1)heptan-System	65
4.1.	Campher	68
4.1.1.	Ausgangsverbindungen und Vergleichssubstanzen	68
4.1.1.1.	Campher	68
4.1.1.2.	Borneol und Isoborneol	68

4.1.1.3.	Carvenon	68
4.1.1.4.	Carvacrol	68
4.1.2.	Umsetzung von Campher mit Trifluormethansulfonsäure	68
4.1.3.	Umsetzung von Campher mit Trifluormethansulfonsäureanhydrid	69
4.1.4.	Reduktion des unter I.4.1.3. erhaltenen Gemisches	75
4.2.	Fenchon	78
4.2.1.	Ausgangsverbindungen und Vergleichssubstanzen	78
4.2.1.1.	Fenchon	78
4.2.1.2.	Fenchol	79
4.2.2.	Umsetzung von Fenchon mit Trifluormethansulfonsäure	79
4.2.3.	Umsetzung von Fenchon mit Trifluormethansulfonsäureanhydrid	79
4.2.4.	Identifizierung	81
4.2.4.1.	Trennung durch präparative Gaschromatographie	81
4.2.4.2.	Reduktion mit $LiAlH_4$	82
4.2.4.3.	Zusammenfassung	86
4.3.	Isofenchon	88
4.3.1.	Ausgangsverbindungen und Vergleichssubstanzen	88
4.3.1.1.	Isofenchon	88
4.3.1.2.	Isofenchol	89
4.3.2.	Reinigung von Isofenchon	89
4.3.3.	Umsetzung von Isofenchon mit Trifluormethansulfonsäure	89
4.3.4.	Umsetzung von Isofenchon mit Trifluormethansulfonsäureanhydrid	89
4.3.5.	Identifizierung	93
4.3.5.1.	Trennung durch präparative Gaschromatographie	93
4.3.6.	Reduktion des unter I.4.3.4. gewonnenen Gemisches mit $LiAlH_4$	98

4.4. Norcampher 101

4.4.1. Ausgangsverbindungen und Vergleichssubstanzen 101

4.4.1.1. Norcampher 101
4.4.1.2. Endo-Norborneol und exo-Norborneol 101
4.4.1.3. Reduktion von Norcampher mit $LiAlH_4$ 101

4.4.2. Umsetzung von Norcampher mit Trifluormethansulfonsäure 102

4.4.3. Umsetzung von Norcampher mit Trifluormethansulfonsäureanhydrid 102

4.4.4. Identifizierung 106

4.4.4.1. Reduktion mit $LiAlH_4$ u. Oxidation 106
4.4.4.2. Hydrolyse und Hydrierung 113

5. Zusammenfassung 117

5.1. Das Bicyclo(2.2.2)octan-System 117

5.2. Das Bicyclo(3.2.1)octan-System 118

5.3. Das Bicyclo(2.2.1)heptan-System 119

5.3.1. Campher (23) 119
5.3.2. Fenchon (24) 120
5.3.3. Isofenchon (25) 120
5.3.4. Norcampher (26) 121
5.3.5. Umsetzung von Campher (23), Fenchon (24), Isofenchon (25) und Norcampher (26) mit Trifluormethansulfonsäure 121

II. EXPERIMENTELLER TEIL

1. Allgemeines..... 122

1.1. Kernresonanzspektren..... 122

1.2. Infrarotspektren..... 122

1.3. Massenspektren..... 122

1.4. Ultraviolett-Spektren..... 123

1.5. Gaschromatographie..... 123

1.6. Darstellung von p-Toluolsulfonsäureanhydrid.. 124

1.7. Darstellung von Trifluormethansulfonsäureanhydrid..... 125

1.8. Darstellung von Kalium-tert.butylat..... 125

1.9. Vergleichssubstanzen..... 126

2. Das Bicyclo(2.2.2)octan-System..... 128

2.1. Darstellung von 1-Methyl-4-hydroxy-bicyclo-(2.2.2)octanon-(2)..... 128

2.2. Darstellung von 1-Methyl-4-acetoxy-bicyclo-(2.2.2)octanon-(2)..... 131

2.3. Umsetzung von 1-Methyl-4-acetoxy-bicyclo-(2.2.2)octanon-(2) mit p-Toluolsulfonsäureanhydrid..... 132

2.4. Umsetzung von 1-Methyl-4-acetoxy-bicyclo-(2.2.2)octanon-(2) mit Trifluormethansulfonsäureanhydrid in Lösungsmittel..... 134

2.5. Umsetzung von 1-Methyl-4-acetoxy-bicyclo-(2.2.2)octanon-(2) ohne Lösungsmittel..... 137

2.6.	Umsetzung von 1-Methyl-4-acetoxy-bicyclo-(2.2.2)octanon-(2) mit Trifluormethansulfonsäure.....	138
2.7.	Umsetzung von 1-Methyl-4-hydroxy-bicyclo-(2.2.2)octanon-(2) mit Trifluormethansulfonsäureanhydrid.....	139
2.8.	Umsetzung von 1-Methyl-4-hydroxy-bicyclo-(2.2.2)octanon-(2) mit Trifluormethansulfonsäure.....	140
2.9.	Fragmentierung der Triflate mit Kalium-tert.-butylat.....	141
2.10.	Fragmentierung der unter II.2.5. gewonnenen Triflate mit $LiAlH_4$.....	141
2.10.1.	Oxidation der unter II.1.10. entstandenen Alkohole.....	143
2.10.2.	Hydrierung von 2-Methyl-5-methylen-cyclohepten-(2)-on mit $Pd/CaCO_3$.....	145
2.10.3.	Reduktion von 2-Methyl-5-methylen-cyclohepten-(2)-on mit Na/NH_3.....	145
2.10.4.	Oxidation des unter II.2.10.3. hergestellten Hydrierungsprodukts.....	146
3.	Das Bicyclo(3.2.1)octan-System.....	147
3.1.	Darstellung von Bicyclo(3.2.1)octanon-(2)....	147
3.2.	Darstellung von 2-Acetoxy-bicyclo(3.2.1)-octen-(2).....	149
3.3.	Darstellung von Bicyclo(3.2.1)octanol-(2) aus 2-Acetoxy-bicyclo(3.2.1)octen-(2).....	150
3.4.	Umsetzung von Bicyclo(3.2.1)octanon-(2) mit Trifluormethansulfonsäureanhydrid.....	150
3.4.1.	Abtrennung von Bicyclo(3.2.1)octanon-(2) von den Triflaten.....	151
3.4.2.	Hydrolyse der Triflate.....	151
3.4.3.	Reduktion der Triflate mit $LiAlH_4$.....	152
3.4.4.	Hydrierung des unter II.3.4.3. gewonnenen Gemisches mit $Pd/CaCO_3$.....	152
3.4.5.	Oxidation des unter II.3.4.3. gewonnenen Gemisches.....	153
3.5.	Umsetzung von Bicyclo(3.2.1)octanon-(2) mit Trifluormethansulfonsäureanhydrid.....	153

4.	Das Bicyclo(2.2.1)heptan-System.....	154
4.1.	Campher.....	154
4.1.1.	Umsetzung von Campher mit Trifluormethansulfonsäure.....	154
4.1.2.	Umsetzung von Campher mit Trifluormethansulfonsäureanhydrid in Lösungsmittel.....	154
4.1.3.	Umsetzung von Campher mit Trifluormethansulfonsäureanhydrid ohne Lösungsmittel.....	155
4.1.4.	Reduktion des unter II.4.1.3. gewonnenen Gemisches mit $LiAlH_4$.....	157
4.2.	Fenchon.....	159
4.2.1.	Umsetzung von Fenchon mit Trifluormethansulfonsäure.....	159
4.2.2.	Umsetzung von Fenchon mit Trifluormethansulfonsäureanhydrid.....	159
4.2.3.	Reduktion des unter II.4.2.2. gewonnenen Gemisches mit $LiAlH_4$.....	161
4.2.4.	Reduktion von Fenchon zum Fenchol mit $LiAlH_4$.	162
4.3.	Isofenchon.....	163
4.3.1.	Reinigung des Isofenchons über das Semicarbazon	163
4.3.2.	Umsetzung von Isofenchon mit Trifluormethansulfonsäure.....	164
4.3.3.	Umsetzung von Isofenchon mit Trifluormethansulfonsäureanhydrid.....	164
4.3.4.	Reduktion des unter II.4.3.3. gewonnenen Gemisches mit $LiAlH_4$.....	166
4.3.5.	Reduktion von Isofenchon zum Isofenchol mit $LiAlH_4$.....	168
4.4.	Norcampher.....	168
4.4.1.	Darstellung von Borneol durch Reduktion von Norcampher mit $LiAlH_4$.....	168
4.4.2.	Umsetzung von Norcampher mit Trifluormethansulfonsäure.....	169

4.4.3.	Umsetzung von Norcampher mit Trifluormethansulfonsäureanhydrid.....	169
4.4.3.1.	Trennung der unter II.4.4.3. entstandenen Triflate.....	171
4.4.4.	Reduktion des unter II.4.4.3. gewonnen Gemisches mit $LiAlH_4$.....	171
4.4.5.	Hydrolyse des unter II.4.4.3. gewonnenen Gemisches und anschließende Hydrierung der Hydrolyseprodukte.....	174
III.	Anhang: Reaktionen mit Diisopropyläthylamin (Hünigbase).....	175
1.	Theoretischer Teil.....	175
1.1.	Ausgangsverbindungen.....	175
1.1.1.	Diisopropyläthylamin.....	175
1.1.2.	Cyclohexen.....	175
1.1.3.	1-Methyl-4-hydroxy-bicyclo(2.2.2)octanon-(2).	175
1.2.	Umsetzungen.....	175
1.2.1.	Einleitung.....	175
1.2.2.	Umsetzung von 1-Methyl-4-hydroxy-bicyclo-(2.2.2)octanon-(2)..... mit Diisopropyläthylamin und Trifluormethansulfonsäureanhydrid	176
1.2.3.	Umsetzung von Cyclohexen mit Diisopropyläthylamin und Trifluormethansulfonsäureanhydrid....	177
1.2.4.	Umsetzung von Diisopropyläthylamin mit Trifluormethansulfonsäureanhydrid.....	180
1.2.4.1.	Ohne Zusatz eines Lösungsmittels.....	180
1.2.4.2.	In Methylenchlorid als Lösungsmittel.....	180

1.2.5. Identifizierung..... 180

1.2.5.1. Festprodukt..... 180

1.2.5.2. Gasförmige Produkte..... 181

1.2.5.3. Trennung der einzelnen Komponenten des Destillats..... 181

2. Experimenteller Teil..... 183

2.1. Umsetzung von 1-Methyl-4-hydroxy-bicyclo(2.2.2)-octanon-(2) mit Diisopropyläthylamin und Trifluormethansulfonsäureanhydrid..... 183

2.2. Umsetzung von Cyclohexen mit Diisopropyläthylamin und Trifluormethansulfonsäureanhydrid.... 184

2.3. Umsetzung von Trifluormethansulfonsäureanhydrid mit Diisopropyläthylamin..... 185

2.3.1. Ohne Lösungsmittel..... 185

2.3.2. In Lösungsmittel..... 185

2.3.3. Aufarbeitung der unter III.2.3.1. und III.2.3.2. gewonnenen Reaktionsprodukte..... 185

3. Zusammenfassung..... 187

IV. Literaturverzeichnis..... 188

I. THEORETISCHER TEIL

1. Einleitung

Ausgangspunkt für diese Arbeit war die Dissertation von C. CHASSIN[1] über Fragmentierung und Umlagerung von Bicyclo (2.2.2) octan-Derivaten.

Von einer Fragmentierung spricht man, wenn ein Molekül der allgemeinen Formel x-b-c-d-y in die Bruchstücke x-b, c=d,y zerfällt. Solche Fragmentierungen, die entweder synchron in einem Schritt, oder nach einem E1-Mechanismus durch primäres Ablösen des Anions x^- verlaufen [2,3,4,5], können bei Solvolysen[6,7] sowohl im basischen[6,8] als auch im sauren[6,9] Milieu, aber auch bei oxidativen[10] und reduktiven[11,12] Prozessen eintreten.

Zunächst untersuchte C. CHASSIN reduktive und basenin-duzierte Fragmentierungen an verschiedenen Bicyclo (2.2.2) octan-Derivaten, an denen sich zeigte, daß die Fragmentierungstendenz der entsprechenden Verbindungen umso kleiner ist, je geringer die Beteiligung der Substituenten am C-2 des Systems ist.

So wurde zum Beispiel das 1-Methyl-4-hydroxy-bicyclo (2.2.2)octyl-(2)-tosylat (1) mit verschiedenen Basen umgesetzt, und es zeigte sich, daß je nach Art der Base und des Lösungsmittels die Reaktion entweder ausschließlich unter Umlagerung und Eliminierung zum 2-Methyl-bicyclo (3.2.1)octen-(2)-ol-(5) (2), oder zusätzlich unter Fragmentierung zum 4-Methyl-4-vinylcyclohexanon (3) Abb.: 1) verläuft[1)].

Diese Ergebnisse werden damit erklärt, daß man eine Konkurrenzreaktion der Carbeniumionen (4) u. (5) zwischen Umlagerung und Fragmentierung annimmt (Abb.:1)[13)]. Die Richtung der Reaktion wird dabei entscheidend von der Polarität der sich an C-4 ausgebildeten O-Metallbindung beeinflußt. Das entsprechende Enoltosylat (6) sollte demgegenüber, da alle Gruppen antiperiplanar orientiert sind, in einem Synchronprozeß zum Acetylenderivat (7) fragmentierbar sein (Abb.:1). Außerdem würde diese Reaktion eine relativ einfache Darstellungsmethode für 4-substituierte 4-Alkinyl-Cyclohexanon-Derivate bedeuten. Diese Reaktion sollte nun in der vorliegenden Arbeit näher untersucht werden.

Schon mehrfach wurden Acetylene durch Fragmentierung von Enolestern dargestellt.

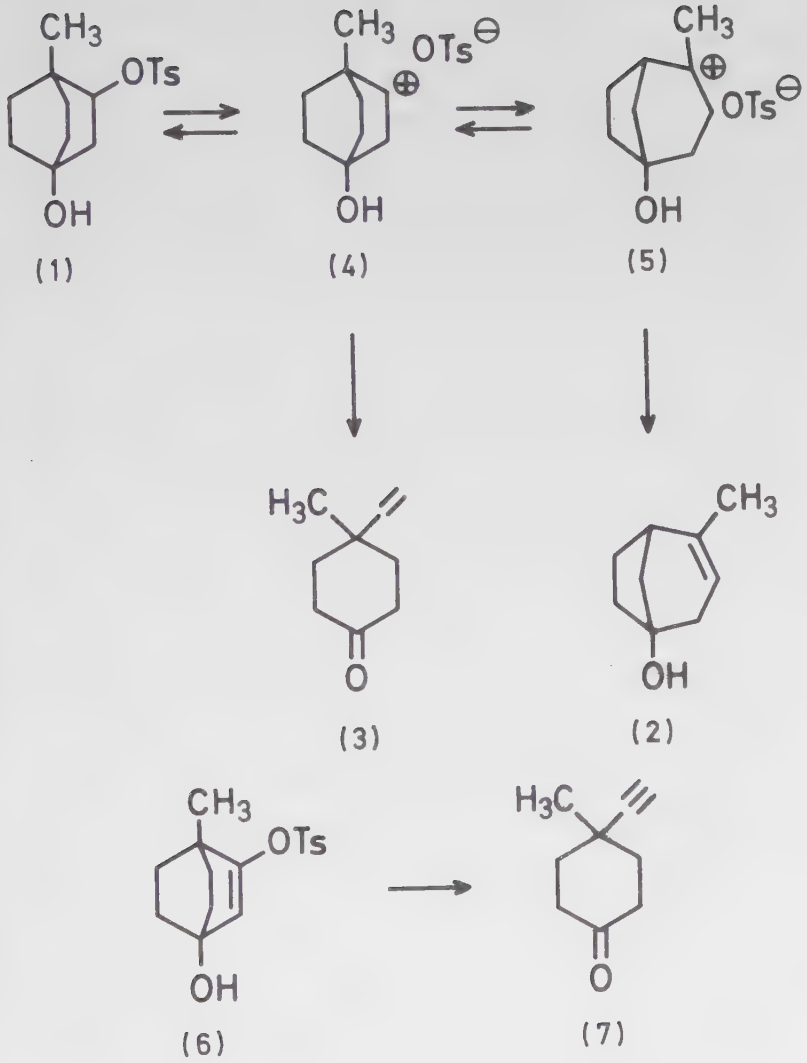

CH3
OTs
OH
(1)
CH3
OTs⊖
⊕
OH
(4)
CH3
⊕
OTs⊖
OH
(5)
H3C
O
(3)
CH3
OH
(2)
CH3
OTs
OH
(6)
H3C
O
(7)

Abb.:1

So untersuchten CRAIG und Mitarbeiter[14] in Analogie zur Biosynthese von Alkinen, die durch synchrone Decarboxylierung und Eliminierung aus Ënolderivaten der Acylmalonsäure entstehen, im wesentlichen Acylmalonat-enolsulfonate, die Acetylencarbonsäuren liefern, Enolsulfonate von α-Acyl-ß-Diketonen, aus denen Acetylenketone entstehen und Enolsulfonate von α-Acyl-ß-ketoestern, deren Fragmentierungsprodukt Acetylencarbonsäuren sind.

Auch M. NAKAGAWA und G. NAKAMINAMI[15] haben Versuche durchgeführt, Dreifachbindungen durch einfache Eliminierungsreaktionen von Enolestern zu bekommen. So haben sie z. B. in Benzol und Natrium-tert.-butylat durch Eliminierung aus (8) das Acetylen (9) erhalten (Abb.:2).

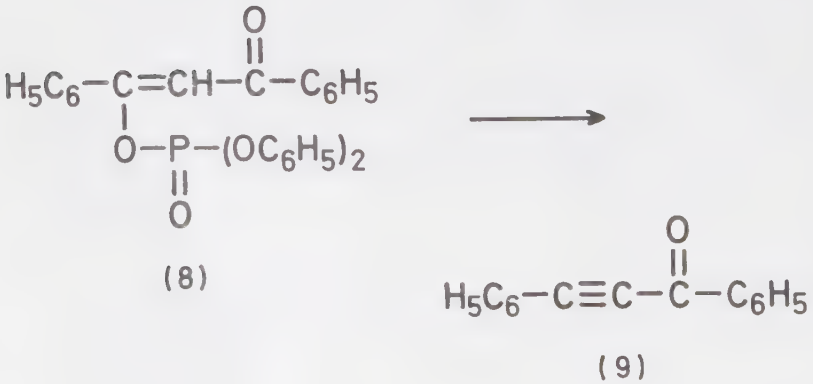


Abb.:2

Für die Darstellung des Enoltosylats (6) (Abb.:1) gibt es nun verschiedene allgemeine Darstellungsmethoden:

1. Methode von P.E. PETERSON und J.M. INDELICATO[16)]

Hierbei wird das entsprechende Diol mit Tosylchlorid umgesetzt. Das Enoltosylat entsteht dann unter Abspaltung von p-Toluolsulfonsäure mit Kalium-tert.-butylat. Der Nachteil dieser Reaktion ist allerdings, daß nur cis-Diole umzusetzen sind.

2. Methode von S. BOCHER[17)]

Bei dieser Darstellung wird das entsprechende Natriumenolat direkt mit Tosylchlorid umgesetzt.

3. Methode von M. FRYDMAN, R. BRIXON, M. SPRECHER und Y. MAZUR[18)]

Das entsprechende Keton läßt man hier mit p-Toluolsulfonsäureanhydrid in Dimethylformamid zum Enoltosylat reagieren.

4. Methode von M. HANACK und Mitarbeitern[19)]

Diese Methode, die für die Darstellung von Enoltriflaten entwickelt wurde, könnte auch auf die Darstellung von Enoltosylaten übertragen werden. Bei der Umsetzung des entsprechenden Ketons mit p-Toluolsulfonsäureanhydrid in Methylenchlorid mit oder ohne Zusatz von Pyridin sollte das Enoltosylat entstehen.

Da aber Enoltosylate, vor allem von 6-Ringen, erhebliche[17] Schwierigkeiten in der Darstellung bieten und wegen ihrer großen Zersetzungstendenz schlecht isoliert werden können, finden vor allem in neuerer Zeit Enoltriflate Verwendung. Unter Triflaten versteht man die Ester der Trifluormethansulfonsäure, $R-OSO_2-CF_3$. Auch hat sich das Trifluormethansulfonation als die beste Austrittsgruppe erwiesen[20,21,22,23,24,25,26]. So sind zum Beispiel Solvolysen[20,22] von höchst unreaktiven Substraten, welche mit Arylsulfonaten oder Halogeniden als Abgangsgruppen zu reaktionsschwach waren, durchzuführen, wenn die Trifluormethansulfonatgruppe als Abgangsgruppe benützt wird.

C. CHASSIN[27] versuchte das Enoltriflat (10) aus dem 1-Methyl-4-acetoxy-bicyclo(2.2.2)octanon-(2) (11) herzustellen, das dann unter baseninduzierter Fragmentierung mit Kalium-tert.-butylat zum Acetylen (7) reagieren sollte (Abb.:3). Bei der Umsetzung von (11) mit Trifluormethansulfonsäureanhydrid entstand aber, neben Spuren des Enoltriflats (10) im wesentlichen das Umlagerungsprodukt (12), das mit Kalium-tert.-butylat zum 4,5-Dimethylcycloheptadien-(3,5)-on (13) fragmentierte (Abb.:4).

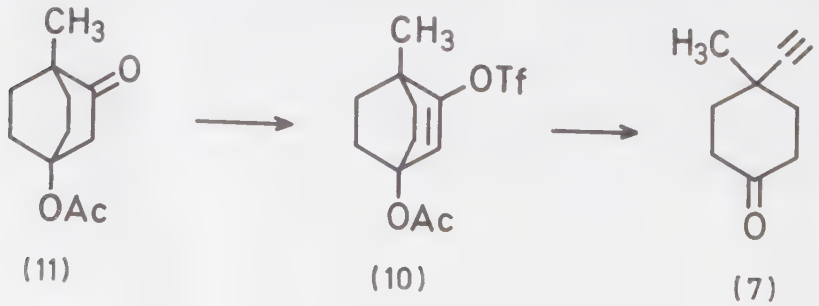


Abb.:3

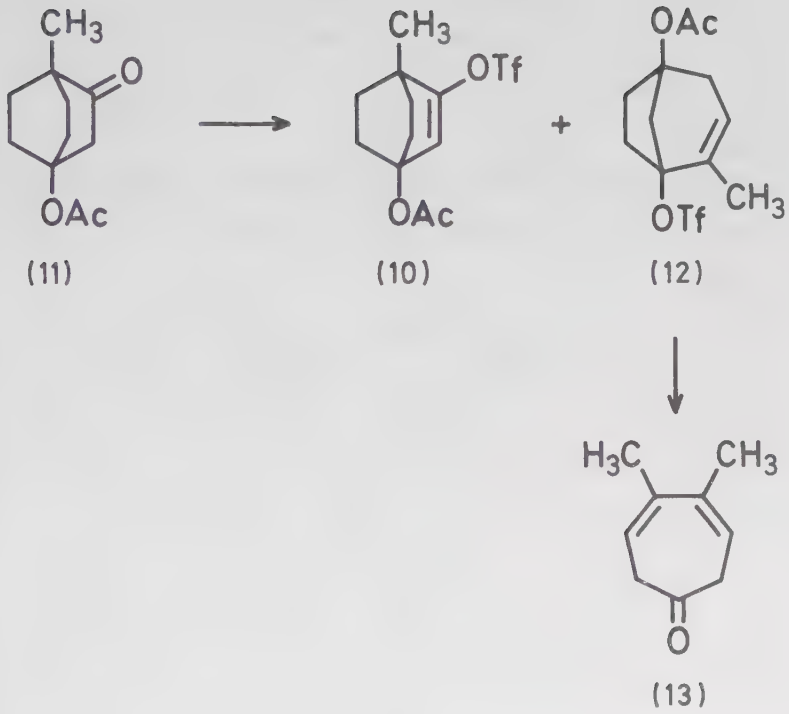


Abb.:4

Das Umlagerungsprodukt (12) könnte nun auf drei Wegen entstanden sein (Abb.:5):

1. Weg:

1-Methyl-4-acetoxy-bicyclo(2.2.2)octanon-(2) (11) reagiert aus seiner Enolform (14) heraus mit dem Trifluormethansulfonsäureanhydrid in einer nucleophilen Substitutionsreaktion zum Enoltriflat (10), aus dem durch Protonenaufnahme das Triflatkation (15), ein sekundäres Kation, entsteht,

das sich durch Umlagerung zum tertiären Kation (16) stabilisiert. Durch Eliminierung eines Protons würde dann (12) entstehen.

2. Weg:

Das Trifluormethansulfonsäureanhydrid könnte aber auch als Lewis-Säure wirken und somit direkt zu (15) führen.

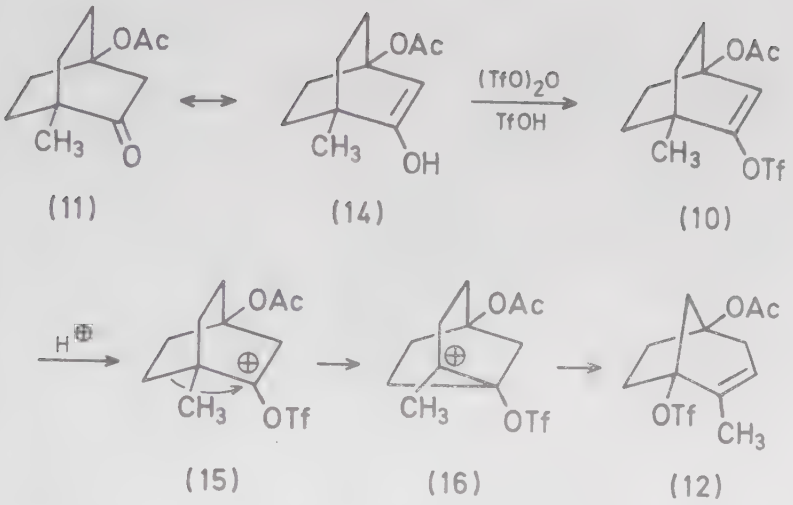
3. Weg:

Die Reaktion von Trifluormethansulfonsäureanhydrid mit 1-Methyl-4-acetoxy-bicyclo(2.2.2)octanon-(2) (11) könnte aber auch über eine, dem Acetal analoge Verbindung (17), als Zwischenstufe verlaufen, aus der dann in einem Synchronprozeß (16)[28] entstehen würde (Abb.:5).

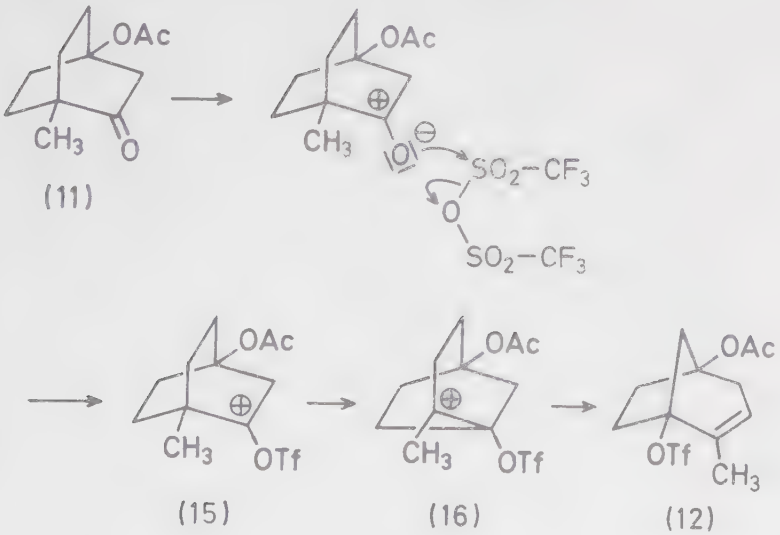
Eine Frage ist natürlich immer noch, ob man überhaupt die zwei klassischen Kationen (15) und (16), oder ein nichtklassisches Kation (18), formulieren soll(Abb.:6)[29].

Ziel der Arbeit war es, die von C. CHASSIN[27] gefundenen Umlagerungs- und Fragmentierungsreaktionen am 1-Methyl-4-acetoxy-bicyclo(2.2.2)octanon-(2) (11) zu 1-Methyl-2-trifluormethansulfonyloxy-4-acetoxy-bicyclo(2.2.2)octen-(2) (10) und 1-Trifluormethansulfonyloxy-2-methyl-4-acetoxy-bicyclo(3.2.1)octen-(2) (12) zu überprüfen und durch Reaktion von (11) mit p-Toluolsulfonsäureanhydrid entweder das Enoltosylat (19), oder aber die, dem von C. CHASSIN gefundenem Umlagerungsprodukt (12) analoge Verbindung (20), herzustellen (Abb.:7).

1. Weg


OAc
CH3
O
OH
(TfO)2O
TfOH
OTf
H⊕
(11)
(14)
(10)
(15)
(16)
(12)

2. Weg


OAc
CH3
O
SO2–CF3
OTf
(11)
(15)
(16)
(12)

3. Weg

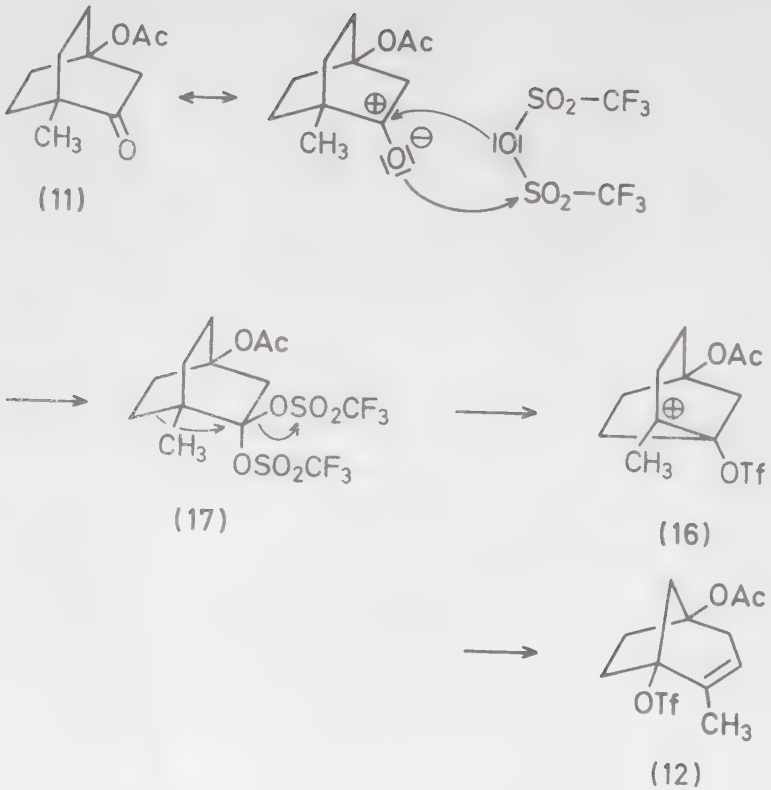
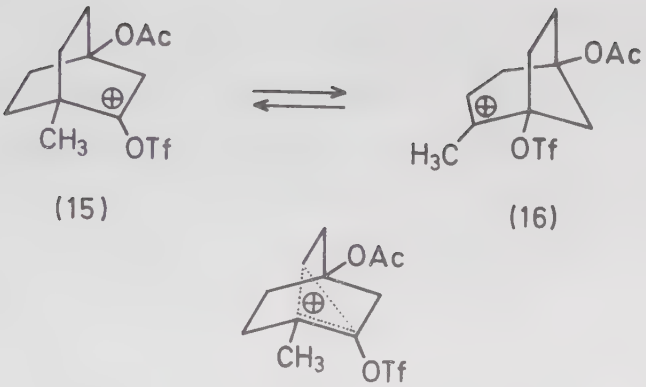
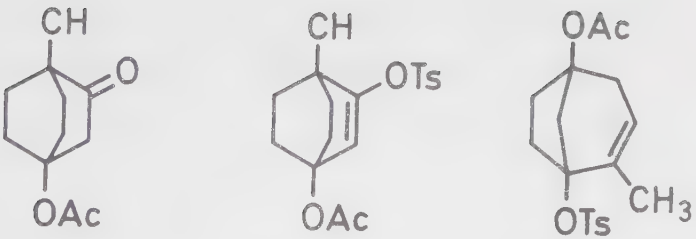

OAc
CH3
O
(11)
OAc
CH3
SO2–CF3
SO2–CF3
OAc
CH3
OSO2CF3
OSO2CF3
(17)
OAc
CH3
OTf
(16)
OAc
OTf
CH3
(12)

Abb.:5



(15) (16) (18)

Abb.:6



(11) (19) (20)

Abb.:7

Da über den Mechanismus der Enolsulfonatbildung und Umlagerung nichts bekannt war, sollte der Verlauf der Reaktion an geeigneten Systemen wie 1-Methyl-4-hydroxy-bicyclo-(2.2.2)octanon-(2) (21), 1-Methyl-4-acetoxy-bicyclo(2.2.2)-octanon-(2) (11), Bicyclo(3.2.1)octanon-(2) (22), Campher (23), Fenchon (24), Isofenchon (25) und Norcampher (26) untersucht werden (Abb.:8).

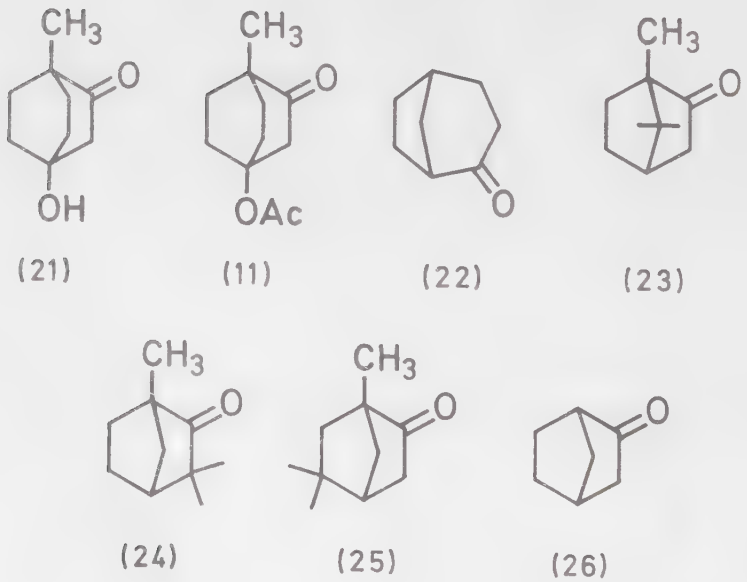


Abb.: 8

2. Das Bicyclo(2.2.2)octan-System

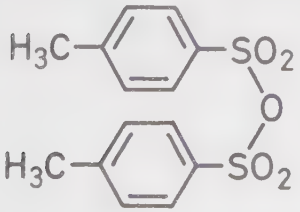
2.1. Darstellung der Ausgangsverbindungen

2.1.1. Darstellung von p-Toluolsulfonsäureanhydrid (27)[30]

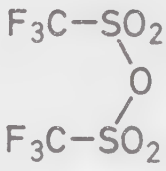
p-Toluolsulfonsäureanhydrid gewinnt man durch Wasserabspaltung aus der p-Toluolsulfonsäure mit Hilfe von Phosphorpentoxid (Abb.:9).

2.1.2. Darstellung von Trifluormethansulfonsäureanhydrid (28)[31]

Trifluormethansulfonsäureanhydrid wird aus der Trifluormethansulfonsäure durch Wasserabspaltung mit Phosphorpentoxid hergestellt (Abb.:9).



(27)



(28)

Abb.:9

2.1.3. Darstellung von 1-Methyl-4-hydroxy-bicyclo(2.2.2) octanon-(2) (21)[32,33,34]

Die Darstellung von 1-Methyl-4-hydroxy-bicyclo(2.2.2)-octanon-(2) (21) erfolgt in 4 Stufen. Durch Michaeladdition von Acetonitril (29) an Äthylmethylketon gewinnt man das 4-Methyl-4-acetyl-pimelinodinitril (30), aus dem durch Verseifung zur 4-Methyl-4-acetyl-pimelinsäure (31) und anschließender Cyclisierung mit Acetanhydrid das 4-Methyl-4-acetyl-cyclohexanon (32) entsteht, das in einer zweiten Cyclisierungsreaktion mit KOH in Wasser das 1-Methyl-4-hydroxy-bicyclo(2.2.2)octanon-(2) (21) ergibt (Abb.:10).

2.1.4. Darstellung von 1-Methyl-4-acetoxy-bicyclo(2.2.2)-octanon-(2) (11)[35]

Die Darstellung von 1-Methyl-4-acetoxy-bicyclo(2.2.2)-octanon-(2) (11) erfolgt dann durch Acetylierung von 1-Methyl-4-hydroxy-bicyclo(2.2.2)octanon-(2) (21) mit Acetanhydrid (Abb.:10).

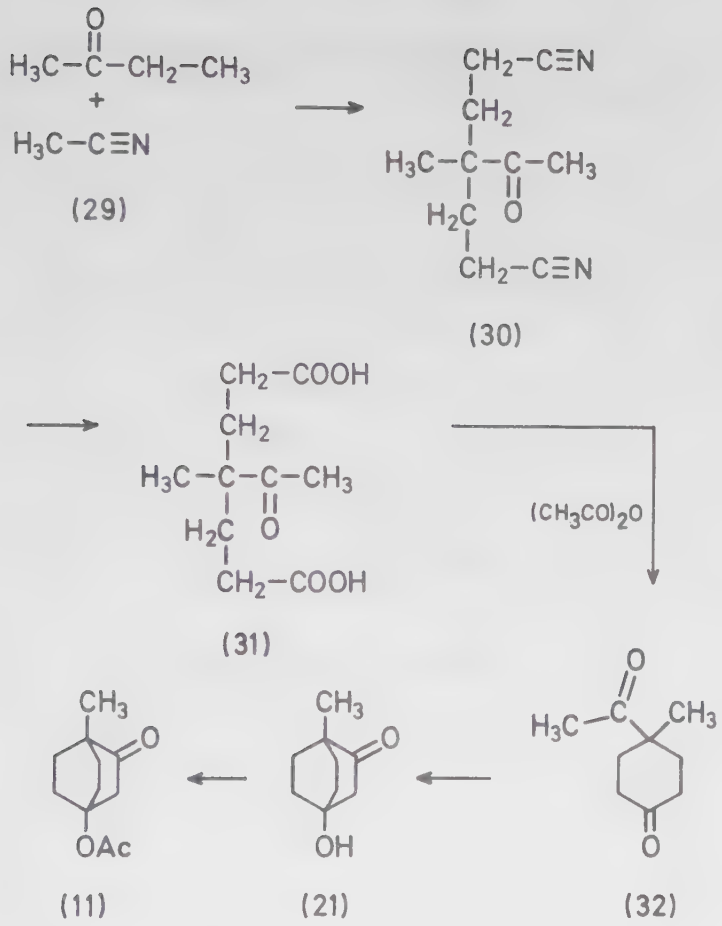


Abb.:10

2.2. Umsetzung von Bicyclo(2.2.2)octanon-Derivaten

2.2.1. Umsetzung von 1-Methyl-4-acetoxy-bicyclo(2.2.2)-octanon-(2) (11)

2.2.1.1. mit p-Toluolsulfonsäureanhydrid (27)

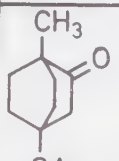
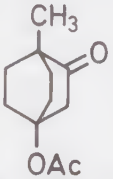
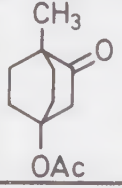
Die Umsetzung von 1-Methyl-4-acetoxy-bicyclo(2.2.2)octanon-(2) (11) mit p-Toluolsulfonsäureanhydrid (27) wurde mehrmals, nach den, zum Teil noch variierten, Methoden von M. FRYDMAN R. BRIXON, M. SPRECHER und Y. MAZUR[18] und M. HANACK und Mitarbeitern[17,19] versucht. Doch keine dieser Methoden führte zum Enoltosylat (19) und in allen Fällen konnte nur das Ausgangsprodukt wieder isoliert werden. Deshalb wurde jetzt versucht, das reaktivere Enoltriflat (10) herzustellen.

2.2.1.2. mit Trifluormethansulfonsäureanhydrid (28)[19]

Die Umsetzung von 1-Methyl-4-acetoxy-bicyclo(2.2.2)octanon-(2) (11) mit Trifluormethansulfonsäureanhydrid erfolgte, wie aus Tabelle 1 und 2 hervorgeht, unter verschiedenen Bedingungen, grundsätzlich aber nach zwei Methoden:
Während die Ansätze A, B, C in Methylenchlorid als Lösungsmittel durchgeführt wurden, wurde bei den Ansätzen D, E, F, G, H, I ohne Lösungsmittel gearbeitet.

Aus den NMR-Spektren (Integration der Signale bei τ = 3.78 und τ = 4.46-4.72) war zu sehen, daß der Anteil von (10) und (12) in den Ansätzen A,B,C gering war (Abb.:11). Daß das Signal bei τ = 3.78 durchaus das des olefinischen Protons von (10) bzw. (33) und τ = 4.46-4.72 das von (12) bzw. (34) sein kann, zeigt ein Vergleich mit einem NMR-Spektrum von 1-Methoxy-bicyclo(2.2.2)octen-(2) (τ = 3.80-3.98, m, 2H (H^2, H^3)[1] und 2-Methyl-5-acetoxy-bicyclo-(3.2.1)octen-(2) (τ = 4.80-5.10, m, 1H (H^3))[1].

Tabelle 1: Umsetzung von 1-Methyl-4-acetoxy-bicyclo(2.2.2)octanon-(2) mit TFA in CH_2Cl_2 als Lösungsmittel.

Ansatz	Durchführung	Reaktionsprodukte Enoltriflat	Umlagerungspr.
A	 + $(CF_3SO_2)_2O$ + Na_2CO_3 + P_2O_5 20°; 10 Tage; Kolben wird mit Stickstoff gespült.	1*	3
B	 + $(CF_3SO_2)_2O$ + Na_2CO_3 20°;10 Tage	2	1
C	 + $(CF_3SO_2)_2O$ + Na_2CO_3 60°; 10 Tage; Kolben wird mit getrocknetem Stickstoff gespült.	1	3

+ Die Verhältnisse ergaben sich aus der Integration der Signale bei τ = 3.78 und τ = 4.46 - 4.72 im NMR - Spektrum.

Tabelle 2: Umsetzung von 1-Methyl-4-acetoxy-bicyclo(2.2.2)-octanon-(2) mit Trifluormethansulfonsäureanhydrid ohne Lösungsmittel

Ansatz	Enoltriflat	Umlagerungsprodukt	Ausgangsprodukt
D	11%	75%	14%
E	0%	83%	17%
F	14%	86%	0%
G	11%	88%	1%
H	4%	86%	10%
I	0%	100%	0%

Die prozentuale Zusammensetzung der Reaktionsprodukte ergab sich aus der Integration der Signale bei τ = 3.78 τ = 4.46-4.72 und τ = 9.1 im NMR.

Als Hauptprodukt entsteht eine polymere Verbindung, die mitdestilliert. Sie konnte jedoch nicht identifiziert werden. Der geringe Anteil von 1-Methyl-4-acetoxy-bicyclo-(2.2.2)octanon-(2) (11) im Reaktionsgemisch der Ansätze A,B,C [NMR: Vergleich der Integrationen der Signale bei τ = 9.1(CH_3 am C-1) (11), (10,33) und τ = 3.78 (H^3) (10,33)] könnte nicht umgesetztes Ausgangsprodukt sein, oder aber bei der Aufarbeitung durch Hydrolyse aus den nicht sehr beständigen Triflaten nachträglich entstanden sein. Diese Ergebnisse zeigen deutlich, daß die Umsetzung von (11) zu (10) bzw. (12) zwar gut verläuft, diese Produkte aber in einer zweiten Reaktion auch leicht polymerisieren.

Umlagerungsprodukt (12) und Enoltriflat (10) fallen bei Ansatz A im Verhältnis 3:1, bei Ansatz B 1:2 und bei Ansatz C 3:1 an, eine Tatsache, die leicht aus der Integration der Signale im NMR bei τ = 3.78 und τ = 4.46-4.72 zu entnehmen ist. Dabei spielt es offensichtlich keine Rolle, ob dem Ansatz Phosphorpentoxid zugesetzt oder nicht zugesetzt, ob unter Stickstoffspülung oder ohne Stickstoffspülung und ob bei Zimmertemperatur oder bei 60° gearbeitet wird.

Auch können wegen des relativ hohen Anteils an polymerem Produkt in den Ansätzen A,B,C keine Aussagen darüber gemacht werden, ob, wie später noch erörtert wird, tätsächlich nur die Acetoxytriflate (10) und (12) oder auch die Bistriflate (33) und (34) vorliegen (Abb.:11).

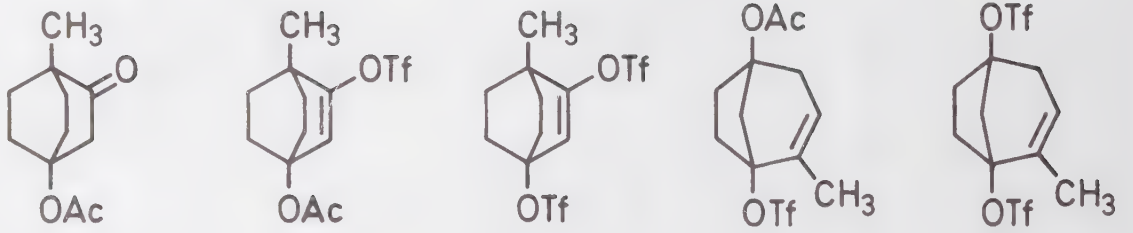
Mit Sicherheit aber können hier Fragmentierungsprodukte, wie sie bei der Umsetzung von 1-Methyl-4-hydroxy-bicyclo-(2.2.2)octanon-(2) mit Trifluormethansulfonsäureanhydrid entstehen, ausgeschlossen werden (Vergl. I. 2.2.2), denn im NMR fehlen die entsprechenden Signale bei τ = 3.66, τ = 4.15, (AB - Quartett, J = 14 Hz) und τ = 4.4 (t, 2H, J = 6 Hz).

Im Gegensatz zu den Ansätzen A-C schwankt jedoch der Anteil der Komponenten des Reaktionsgemisches bei den Ansätzen D-I stärker. Die prozentuale Zusammensetzung von Enoltriflat (10,33), Umlagerungsprodukt (12,34) und Ausgangsprodukt (11) der Ansätze D-I sind in Tabelle 2 zusammengestellt und wurden aus den Integrationen der entsprechenden Signale im NMR (τ = 3.8, τ = 4.46-4.72, τ = 8.02) errechnet. So entsteht Enoltriflat (10, 33) zu 0-14%, Umlagerungsprodukt (12,34) zu 75-100%, Ausgangsprodukt (11) zu 0-17% (Abb.:12).

Die IR-Spektren dieser Ansätze sind in allen Schlüsselbanden identisch. So sind neben der Bande der Carbonylfunktion bei 1750 $\left[cm^{-1}\right]$ die Banden der Doppelbindungen bei 3020, 1650, 765 $\left[cm^{-1}\right]$ und die typischen Triflatbanden[17] bei 1440, 1210-20, 1140, 1110, 850 $\left[cm^{-1}\right]$ vorhanden. Außerdem geben die spektroskopischen Daten auch bei dieser Umsetzungsmethode, wie sie bei Ansatz D-I angewandt wurde, keinen Hinweis auf Fragmentierungsprodukte, wie sie bei der Umsetzung von 1-Methyl-4-hydroxy-bicyclo(2.2.2)octanon-(2) (21) mit Trifluormethansulfonsäureanhydrid gefunden werden.

Abb.: 11

Ansatz A–C

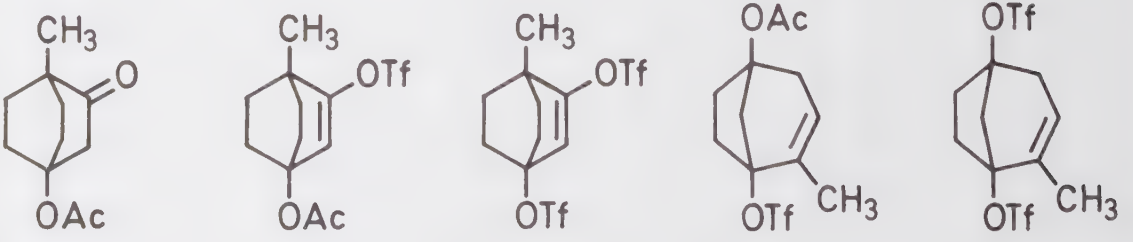


(11) (10) (33) (12) (34)

1 : 3

Abb.: 12

Ansatz D–J



(11) (10) (33) (12) (34)

0–17% 0–14% 75–100%

Die Methode 2 (Ansatz D-I) führt also, neben den Vorteilen, daß sie einfacher und schneller ist als Methode 1 (Ansatz A-C), zu wesentlich höheren Ausbeuten an Triflaten (10), (33), (12), (34). Interessant ist aber noch der Ansatz I dieser Reihe. Das Reaktionsgemisch dieses Ansatzes wurde nämlich, da nach der ersten Aufarbeitung noch Ausgangsprodukt (11) gefunden wurde, zur Probe nochmals mit Trifluormethansulfonsäureanhydrid umgesetzt. Das Destillat der zweiten Aufarbeitung bestand zwar gaschromatographisch aus zwei Komponenten (1.Peak = 82%, 2.Peak = 18%), enthielt aber, wie aus dem NMR-Spektrum (Abb.:13) zu entnehmen ist, weder 1-Methyl-4-acetoxy-bicyclo(2.2.2)octanon-(2) (11) noch die Enoltriflate 1-Methyl-2-trifluormethansulfonyloxy-4-acetoxy-bicyclo(2.2.2)octen-(2) (10) bzw. 1-Methyl-2,4-bistrifluormethansulfonyloxy-bicyclo(2.2.2)-octen-(2) (33) [NMR: Signale bei τ = 9.1 (CH_3 am C-1) (11), (10,33) und τ = 3.8 (H^3) (10,33) fehlen] , sondern ausschließlich die Umlagerungsprodukte 1-Trifluormethansulfonyloxy-2-methyl-4-acetoxy-bicyclo(3.2.1)octen-(2) (12) bzw. 1,5-Bistrifluormethansulfonyloxy-2-methyl-bicyclo(3.2.1)octen-(2) (34) [NMR: τ = 4.46-4.72 1H (H^3)]. Vergleicht man aber die Integration des olefinischen Protons bei τ = 4.46-4.72 mit der der Acetatbande bei τ = 8.02 und nimmt das Protonenverhältnis 1:3 an, so kann also 1-Methyl-2-trifluormethansulfonyloxy-bicyclo(2.2.2)octen-(2) (12) nur zu 25% im Gemisch vorhanden sein. Außerdem weist das Infrarotspektrum eine relativ schwache Carbonylbande bei 1750 (Abb.:14) auf.

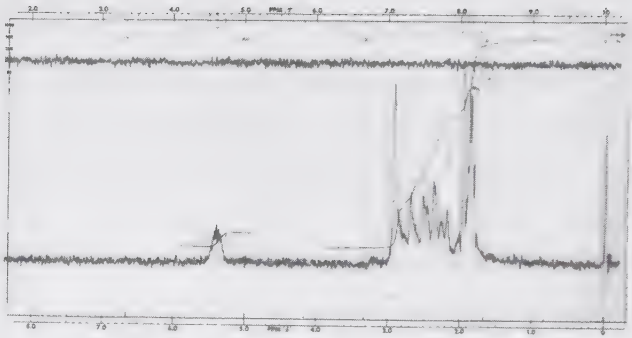


Abb.: 13

NMR: Gemisch aus 1-Trifluormethansulfonyloxy-2-methyl-4-acetoxy-bicyclo(3.2.1)octen-(2) (12) und 1,5-Bistrifluormethansulfonyloxy-2-methyl-bicyclo(3.2.1)octen-(2) (34)

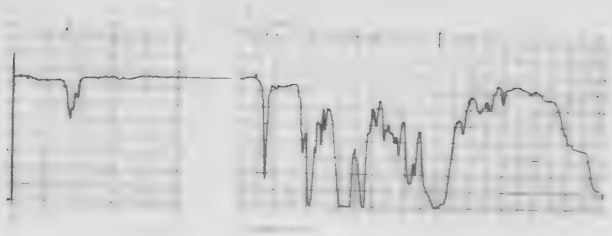
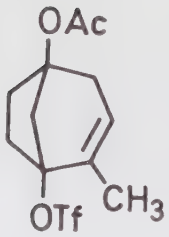


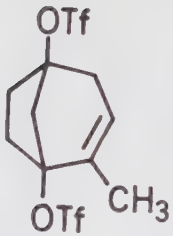
Abb.: 14

IR: Gemisch aus 1-Trifluormethansulfonyloxy-2-methyl-4-acetoxy-bicyclo(3.2.1)octen-(2) (12) und 1,5-Bistrifluormethansulfonyloxy-2-methyl-bicyclo(3.2.1)octen-(2) (34)

1-Trifluormethansulfonyloxy-2-methyl-4-acetoxy-bicyclo-(3.2.1)octen-(2) (12) ist also die Komponente des 2. Peaks zu 18%. Die erwähnten NMR und IR-Spektren (Abb.:13,14) und die Tatsache, daß bei der Destillation in der Kühlfalle Essigsäure gefunden wurde, sprechen jedoch dafür, daß die Komponente des 1. Peaks (82%) 1,5-Bistrifluormethansulfonyloxy-2-methyl-bicyclo(3.2.1)octen-(2) (34) ist (Abb.:15 .



(12) 18%



(34) 82%

Abb.:15

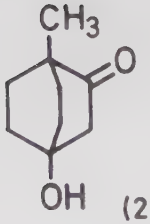
Da alle Trennungsversuche des Gemisches aus (12) und (34) sowohl präparativ-gaschromatographisch als auch säulenchromatographisch an der hohen Zersetzungs- und Polymerisationstendenz der Triflate scheiterte, können in diesem Zusammenhang keine weiteren Aussagen über diese Verbindungen gemacht werden.

2.2.2 Umsetzung von 1-Methyl-4-hydroxy-bicyclo(2.2.2)-octanon-(2) (21) mit Trifluormethansulfonsäure-anhydrid[19)]

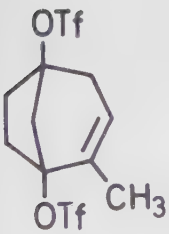
Die Frage, ob es sich bei (34) tatsächlich um ein Brückenkopfbistriflat handelt, kann erst mit Sicherheit beantwortet werden, wenn eine analoge Verbindung wie z.B. das 1-Methyl-4-hydroxy-bicyclo(2.2.2)octanon-(2) (21) mit Trifluormethansulfonsäureanhydrid umgesetzt, zur selben Verbindung führt.

Die Umsetzung von (21) mit Trifluormethansulfonsäureanhydrid wurde mehrmals nach der unter I. 2.2.1.2 beschriebenen Methode, ohne Verwendung eines Lösungsmittels, durchgeführt. Die Ausbeuten nach der Destillation waren hierbei wesentlich niedriger und sehr viel mehr dunkelbrauner Rückstand verblieb im Kolben, als bei der Umsetzung von 1-Methyl-4-acetoxy-bicyclo(2.2.2)octanon-(2) (11). Wie aber aus dem NMR [Signal bei τ = 9.09 (CH_3 am C-1) (21) fehlt] und dem IR [OH-Bande bei 3600 cm^{-1} fehlt] hervorgeht, enthält das Reaktionsprodukt kein Ausgangsprodukt mehr. Zunächst erwartet man, so wie bei der Umsetzung von (11), neben den Enoltriflaten 1-Methyl-2,4-bistrifluormethansulfonyloxy-bicyclo(2.2.2)octen-(2) (33) und 1-Methyl-2-trifluormethansulfonyloxy-4-hydroxy-bicyclo(2.2.2)octen-(2) (37) die Umlagerungsprodukte 1,5-Bistrifluormethansulfonyloxy-2-methyl-bicyclo(3.2.1)octen-(2) (34) und 1-Trifluormethansulfonyloxy-2-methyl-4-hydroxy-bicyclo(3.2.1)octen-(2) (38), als Hauptprodukt.

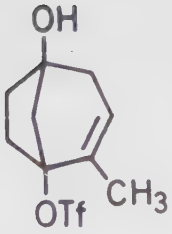
Das Rohprodukt [NMR: (34) τ = 4.46-4.72 m; (40) τ = 4.4,t,J = 6 Hz; (39) od. (41) τ = 3.66, τ = 4.15, AB-Quartett, J = 14 Hz] (Abb.:16) jedoch besteht, neben viel Polymer, aus einem Gemisch von Umlagerungs- (34) und Fragmentierungsprodukten wie 4,5-Dimethylcycloheptadien-(3,5)-on (40), das auch C. CHASSIN[27] bei der Umsetzung von 1-Methyl-4-acetoxy-bicyclo(2.2.2)octanon-(2) (11) mit Trifluormethansulfonsäureanhydrid und anschließender Fragmentierung von 1-Trifluormethansulfonyloxy-2-methyl-4-acetoxy-bicyclo(3.2.1)octen-(2) (12) mit Kalium-tert.-butylat gefunden hat, und 4,5-Dimethylcycloheptadien-(2,4)-on (39) oder 2,5-Dimethylcycloheptadien-(2,4)-on (41), das auch (Abb.:16,17,18) säulenchromatographisch isoliert (NMR- und IR-Spektren s. Abb.:17,18) werden konnte.



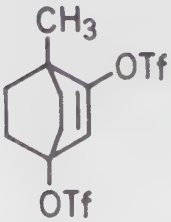
(21)



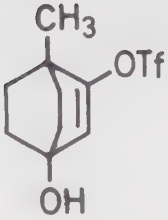
(34)



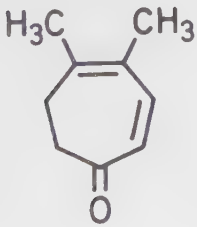
(38)



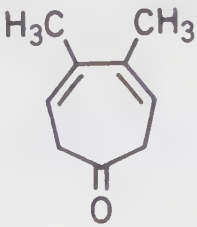
(33)



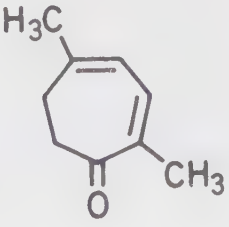
(37)



(39)



(40)



(41)

Abb.: 16

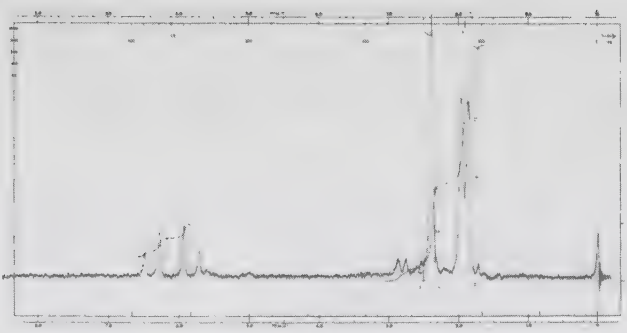


Abb.: 17 NMR: 4,5-Dimethylcycloheptadien-(2,4)-on (39) oder
2,5-Dimethylcycloheptadien-(2,4)-on (41).

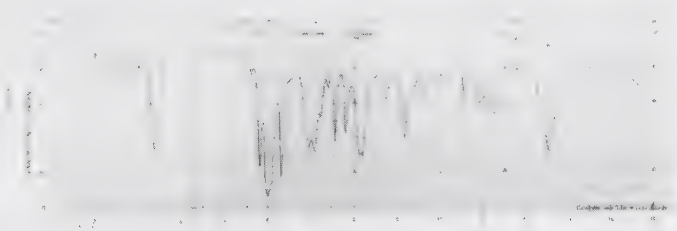


Abb.: 18 IR: 4,5-Dimethylcycloheptadien-(2,4)-on (39) oder
2,5-Dimethylcycloheptadien-(2,4)-on (41).

Die Destillation des Rohprodukts führt zu einem gaschromatographisch einheitlichen Produkt, dessen NMR mit dem von Ansatz I I.2.2.1.2. in den Signalen bei τ = 4.46-4.72 übereinstimmt (Abb.:19) und dessen IR (Abb.:20) keine Hydroxylgruppe aufweist.

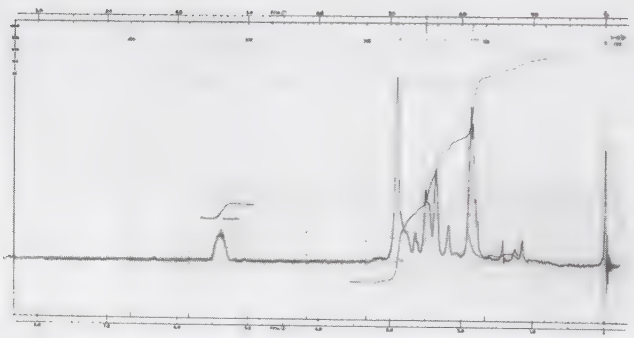


Abb.:19 NMR: 1,5-Bistrifluormethansulfonyloxy-2-methyl-bicyclo(3.2.1)-octen-(2) (34)

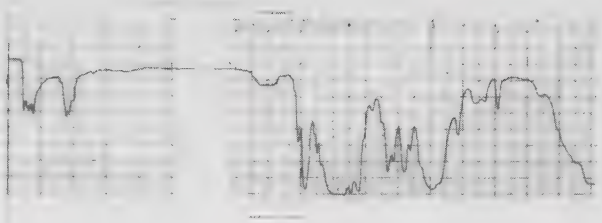


Abb.:20 IR: 1,5-Bistrifluormethansulfonyloxy-2-methyl-bicyclo(3.2.1)octen-(2) (34)

Der relativ hohe Anteil von Polymerisationsprodukten wäre in diesem Fall mit der Annahme zu erklären, daß bei der Umsetzung von (21) mit Trifluormethansulfonsäureanhydrid das Brückenkopfbistriflat (34) gleich zu den Cycloheptadienonderivaten (39), (40), und (41), die eben sehr stark zur Polymerisation neigen, fragmentiert und deshalb nur ein geringer Teil des Triflats (34) wie auch der Fragmentierungsprodukte (39), (40), (41) isoliert werden konnte (Abb.:16).

2.2.3. Umsetzung von (11) bzw (21) mit Trifluormethansulfonsäure

Es sollte nun auch geprüft werden, ob die Triflatbildung eventuell säurekatalysiert verläuft, das heißt, ob die Reaktion durch Spuren von Trifluormethansulfonsäure, die immer im Anhydrid vorhanden sind, initiiert wird.
Zu diesem Zweck wurde sowohl (11) als auch (21) mit Trifluormethansulfonsäure umgesetzt. In beiden Fällen wurden aber nach der Aufarbeitung nur die jeweiligen Ausgangsprodukte (11) bzw. (21) isoliert. Dieses Ergebnis schließt also die Bildung der Triflate über ein protoniertes Keton als Zwischenprodukt aus.

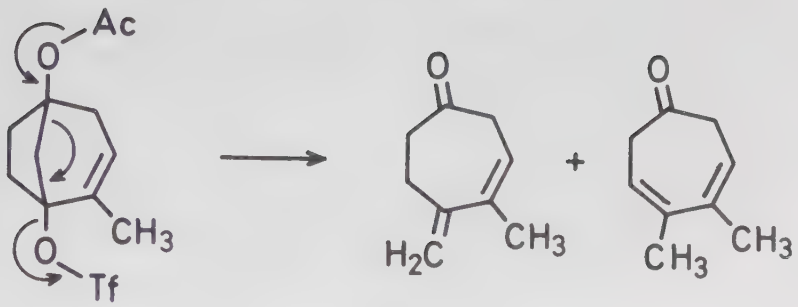
2.3. Identifizierung der Umlagerungsprodukte (12) und (34) (I.2.2.1.2)

Wie die vorausgehende Diskussion zeigt, konnte (12) und (34), die bei der Umsetzung von 1-Methyl-4-acetoxy-bicyclo-(2.2.2)octanon-(2) (11) mit Trifluormethansulfonsäureanhydrid entstanden sind, aus ihrem Gemisch nicht getrennt und folglich auch nicht eindeutig identifiziert werden. Eine Charakterisierung dieser Verbindungen war demnach nur noch indirekt über die Identifizierung ihrer Fragmentierungsprodukte möglich.

Wie Abb.:21 zeigt, sind, ausgehend vom Brückenkopfbistriflat (34) im Prinzip zwei Wege der Fragmentierung möglich: Die Fragmentierung von (34) würde auf dem Weg 1 zum 2-Methyl-5-methylen-cyclohepten-(2)-on (42) oder dem isomeren 2,5-Dimethyl+cycloheptadien-(2,4)-on (41) führen. Andererseits könnte (34) auch auf dem Weg 2 zum 4-Methyl-5-methylen-cyclohepten-(3)-on (43) oder zum isomeren 4,5-Dimethyl-cycloheptadien-(3,5)-on (40) führen, das C. CHASSIN[27] bei seinem Fragmentierungsversuch dieses Systems gefunden hat. Weg 2 würde allerdings auch von dem Acetoxytriflat (12) beschritten werden (Abb.:22).

OTf
CH3
OTf
(34)
Weg 2
Weg1
Tf
O
CH3
O
Tf
(34)
-OTf
O
CH3
CH2
(43)
+
O
CH3
H3C
(40)
Tf
O
CH3
O
Tf
(34)
CH2
O
CH3
(42)
+
H3C
O
CH3
(41)

Abb.:21



(12) (43) (40)

Abb.:22

2.3.1. Fragmentierung der unter I.2.2.1.2 und I.2.2.2 beschriebenen Triflatgemische mit Kalium-tert.-butylat

In Anlehnung an die CHASSIN'schen Fragmentierungsversuche[27] wurde mehrmals versucht mit Kalium-tert.-butylat das betreffende Triflatgemisch zu fragmentieren. In allen Fällen fiel jedoch ein rotbraun gefärbtes, nicht destillierbares polymeres Rohprodukt an, das laut NMR und IR weder Ausgangsprodukt (11) noch Cycloheptadienon (40), (41) bzw. Cycloheptenon (43), (42) enthielt. Es ist wohl anzunehmen, daß die gesuchten Cycloheptanderivate (40), (41) bzw. (43), (42) zwar primär entstanden sind, aber dann noch während der Reaktion polymerisierten. Eine Polymerisation durch Photo-

sensibilisierung kann jedoch ausgeschlossen werden, da unter anderem auch unter Lichtausschluß gearbeitet wurde. Die Methode der Fragmentierung mit Kalium-tert.-butylat erwies sich also im Fall der vorliegenden Triflate als ungeeignet.

2.3.2. Fragmentierung des unter I.2.2.1.2. (Ansatz I) gewonnenen Triflatgemisches mit $LiAlH_4$

2.3.2.1. Reduktionen

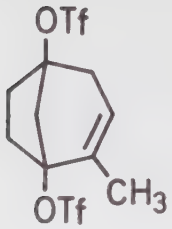
Erfolgversprechender schien hingegen die reduktive Fragmentierung des Systems mit $LiAlH_4$ zu sein, die dann zu den Cycloheptanolen (44), (45) bzw. (46), (47), (48) (Abb.:23) führen sollte.

Die Reduktion des Triflatgemisches ergab ein Produkt, das nach gaschromatographischen Untersuchungen aus drei Komponenten bestand, wobei der prozentuale Anteil der einzelnen Komponenten in mehreren Ansätzen ungefähr gleich war. So war z.B. der 1.Peak (Komponente 1) zu 15%, der 2.Peak (Komponente 2) zu 30%, der 3.Peak (Komponente 3) zu 55% vorhanden. Durch Säulenchromatographie an Kieselgel gelang dann eine Trennung der Hauptpeaks 2 und 3, während die Komponente 1 wegen des geringen Retentionszeitunterschiedes zu 2 nicht rein erhalten werden konnte und immer einen hohen Anteil an Verunreinigung durch Komponente 2 aufwies.

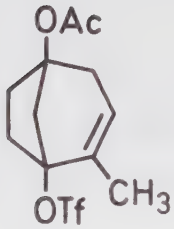
Spektroskopische Untersuchungen (IR, NMR, UV, MS) ermöglichten dann schließlich Identifizierung und Strukturzuordnung von Peak 2 = 2-Methyl-5-methylen-cyclohepten-(2)-ol (45) und Peak 3 = 4-Methyl-5-methylen-cyclohepten-(3)-ol (44). So haben z.B. sowohl Komponente 2 als auch Komponente 3 im Massenspektrum einen Molekülpeak von m/e = 138. Die besten Informationen lieferten jedoch in diesem Fall die IR-Spektren (Abb.:25,27). Die starken Hydroxybanden und die C-H-Valenzschwingungen bei 3080 und die Banden bei 885 bzw. 889 $[cm^{-1}]$ deuten darauf hin, daß Komponente 2 und 3 ungesättigte Alkohole mit einer semicyclischen Doppelbindung sein müssen. Einen weiteren Strukturbeweis gibt das UV-Spektrum: Während es sich bei der Komponente 3 um eine Verbindung mit konjugierten Doppelbindungen handelt UV: λ_{max} = 230 mμ (ε = 5385), weist das UV-Spektrum der Komponente 2 auf isolierte Doppelbindungen hin λ_{max} = 230 mμ (ε = 2500). Der berechnete Wert für λ_{max} der Komponente 3 liegt bei 229 mμ.

Außerdem zeigen die NMR-Spektren der Komponenten 2 und 3 deutlich die Signale der entsprechenden olefinischen Protonen (Abb.:24,26).

(45) kann, wie Abb.:23 zeigt, nur aus dem Bistriflat (34) auf Weg 2 entstehen. Sie entsteht zu 30%. (44) hingegen kann sowohl aus dem Bistriflat (34) auf Weg 1, als auch aus dem Acetoxytriflat (12) auf Weg 1 entstehen. Sie entsteht zu 55%.

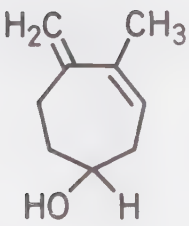


(34)

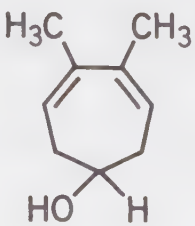


(12)

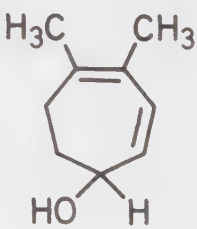
Weg 1



(44)



(46)



(47)

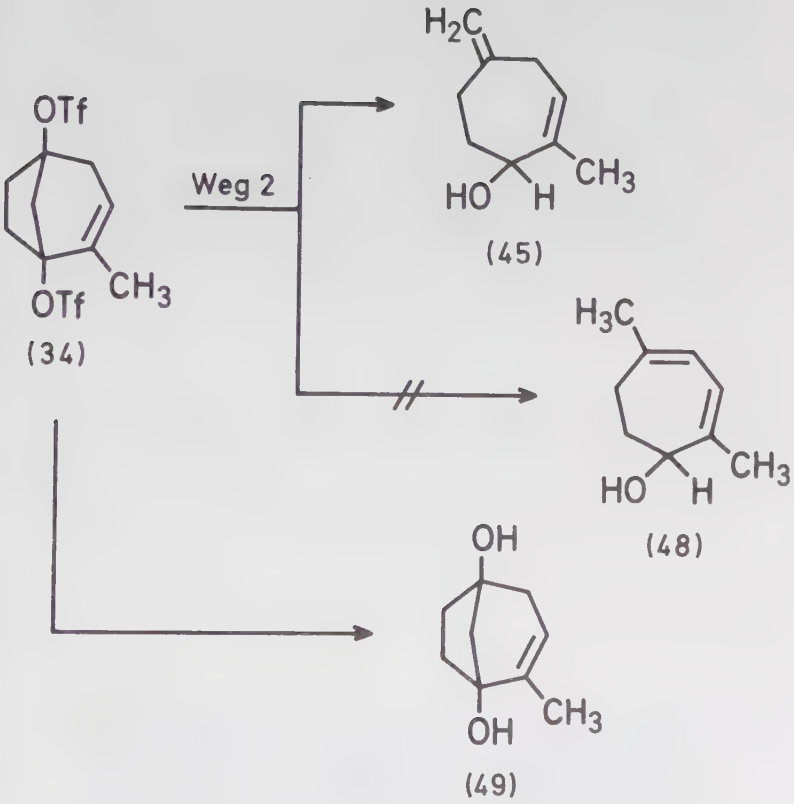


Abb.: 23

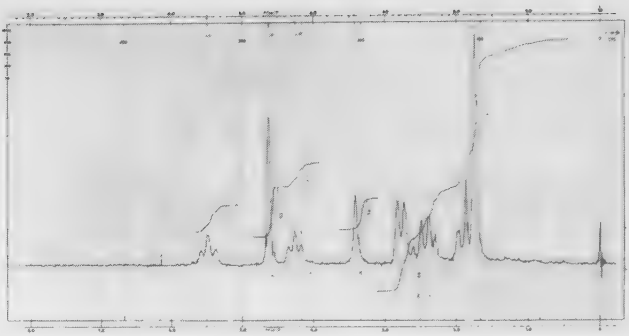


Abb.:24 NMR: 2-Methyl-5-methylen-cyclohepten-(2)-ol (45)

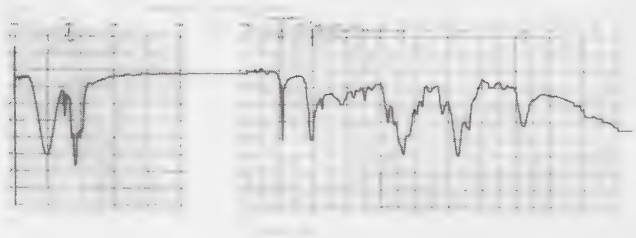


Abb.:25 IR: 2-Methyl-5-methylen-cyclohepten-(2)-ol (45)

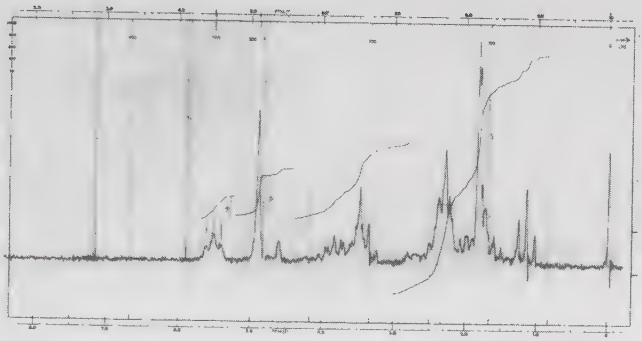


Abb.:26 NMR: 4-Methyl-5-methylen-cyclohepten-(3)-ol (44)

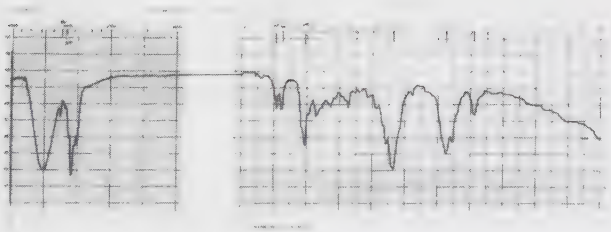


Abb.:27 IR: 4-Methyl-5-methylen-cyclohepten-(3)-ol (44)

Wenn man aber berücksichtigt, daß das Acetoxytriflat (12) (zu 18% im Gemisch vorhanden) nur nach Weg 1 fragmentieren kann, fragmentiert das Bistriflat (34) zu 30% nach Weg 1 und zu 37% nach Weg 2. Außerdem zeigt diese Reaktion, daß die Reduktion der Triflate (12,34) mit $LiAlH_4$ ausschließlich zu den Fragmentierungsprodukten und nicht zum Diol (49) (Abb.:23) führt, und daß weiterhin unter diesen Bedingungen keine Isomerisierung zu den Alkoholen (46), (47), (48) (Abb.:23) eintritt, die einen Vergleich mit dem von C. CHASSIN[27] gefundenen Fragmentierungsprodukt zugelassen hätte.

2.3.2.2. Oxidation, Hydrierung, Reduktion[36,37]

Die Strukturen der Alkohole (45) und (44) wurden, wie Abb.:28,30 zeigt, durch weitere Reaktionen bestätigt: Oxidiert man (45) mit Natriumdichromat und Schwefelsäure, so entsteht (42), ein 2-fach ungesättigtes Keton mit einer semicyclischen Doppelbindung. (NMR- und IR-Spektrum siehe Abb.:31,32; MS: m/e = 136).
Die in (42) enthaltenen zwei C=C-Doppelbindungen wurden durch Hydrierung von (42) zu (50) (NMR- und IR-Spektren siehe Abb.:33,34; MS: m/e = 138) unter Ermittlung der Hydrierzahl nachgewiesen, denn die für die Hydrierung von zwei C=C-Doppelbindungen errechnete Menge Wasserstoff entsprach der tatsächlich aufgenommenen. Wenn die für (42) angenommene Struktur wirklich stimmt, so sollte bei der Reduktion mit Na/NH_3 die, in Konjugation zur Carbonylgruppe

befindliche, Doppelbindung reduziert werden; die semicyclische Doppelbindung dürfte hingegen nicht angegriffen werden. Zwar enthielt man bei der Reduktion von (42) ein Gemisch aus Ketonen und Alkoholen, vermutlich mit den Strukturen (42), (51), (52), (53) (Abb.:29), doch lag nach anschließender Oxidation, wie die gaschromatographische Analyse zeigte, zu 84% (51) und zu 16% (42), als nicht umgesetztes Ausgangsprodukt vor. (51) besitzt die Masse m/e = 138 und im IR-Spektrum eine Carbonylbande bei 1700 $\left[cm^{-1}\right]$, Banden bei 3080 und 895 $\left[cm^{-1}\right]$, die auf eine semicyclische und Banden bei 1670 und 1640 $\left[cm^{-1}\right]$, die auf eine endocyclische Doppelbindung hinweisen (siehe Abb.:36). Das NMR-Spektrum (siehe Abb.:35) schließlich bestätigte die für (51) angenommene Struktur, denn die olefinischen Protonen einer semicyclischen Doppelbindung sind eindeutig vorhanden.

Analog dazu sollte nun der Alkohol (44), unter den gleichen Bedingungen (Natriumdichromat und Schwefelsäure) oxidiert, das 4-Methyl-5-methylen-cyclohepten-(3)-on (43) liefern (Abb.:30). Interessanterweise ist aber nicht das erwartete Keton (43) entstanden, sondern eine gaschromatographisch einheitliche Verbindung (NMR- und IR-Spektrum siehe Abb.: 37, 38; MS: m/e = 138; UV: λ_{max} = 230 (ε = 667)), die als 1,2-Dimethyl-8-oxa-bicyclo(3.2.1)octen-(2) (54) angesprochen wurde. Das heißt aber auch, daß sich unter diesen Bedingungen aus (44) durch Protonierung (55) und anschließender Deprotonierung der cyclische Äther (54) bildet.

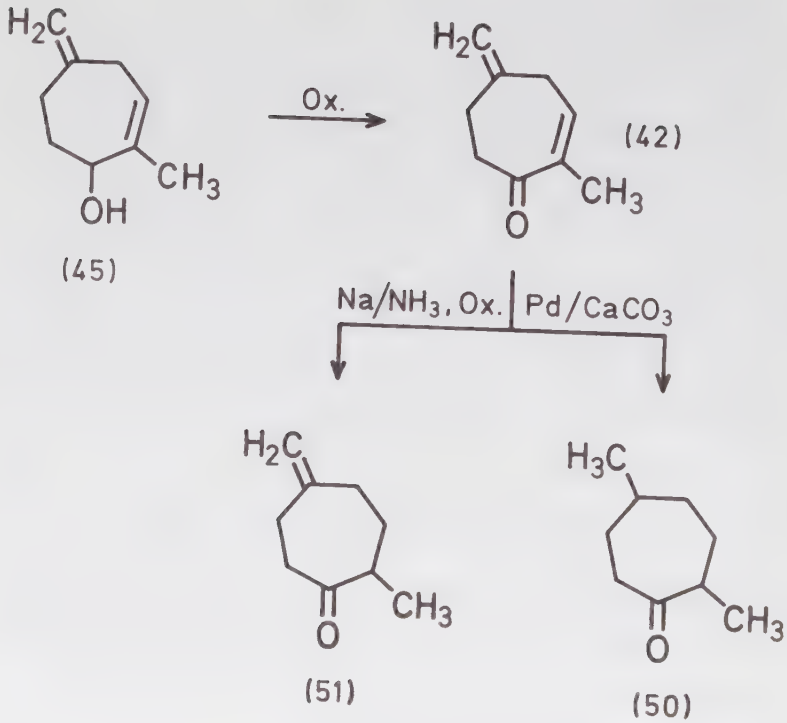

H2C
CH3
OH
(45)
Ox.
H2C
CH3
O
(42)
Na/NH3, Ox.
Pd/CaCO3
H2C
CH3
O
(51)
H3C
CH3
O
(50)

Abb.:28

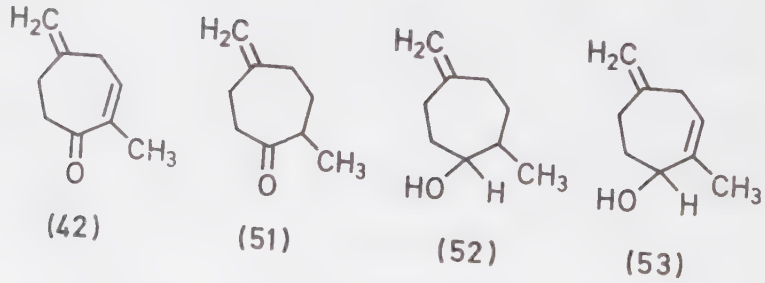
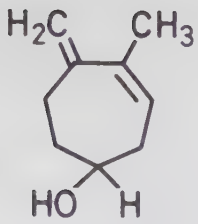
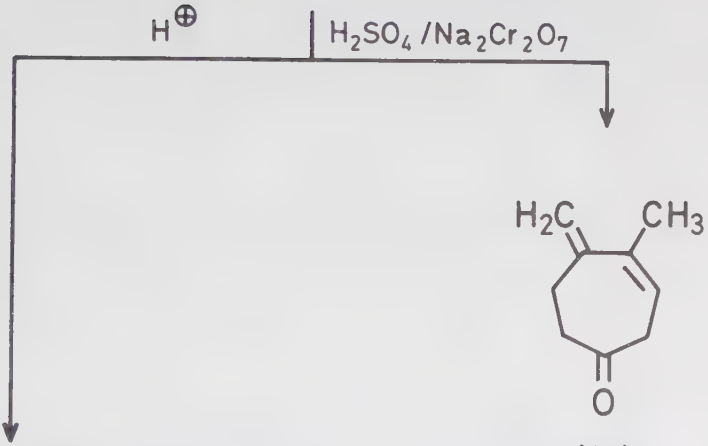

H2C
CH3
O
(42)
H2C
CH3
O
(51)
H2C
HO
H
CH3
(52)
H2C
HO
H
CH3
(53)

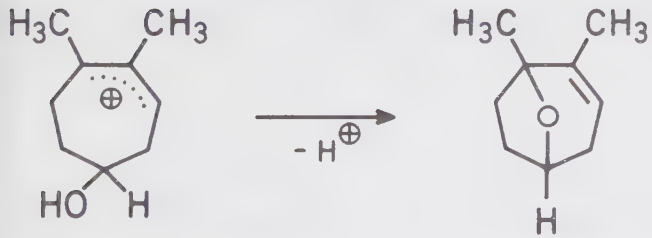
Abb.:29



(44)



(43)



(55) (54)

Abb.:30

Es ist einsichtig, daß sich 4-Methyl-5-methylen-cyclohepten-(3)-ol (44) leicht protonieren läßt, da hierbei, im Gegensatz zum isomeren 2-Methyl-5-methylen-cyclohepten-(2)-ol (45), ein Allylkation entsteht. Offenbar ist die unter Säurekatalyse verlaufende Cyclisierung schneller als die Oxidation zu (43) (Abb.:30).

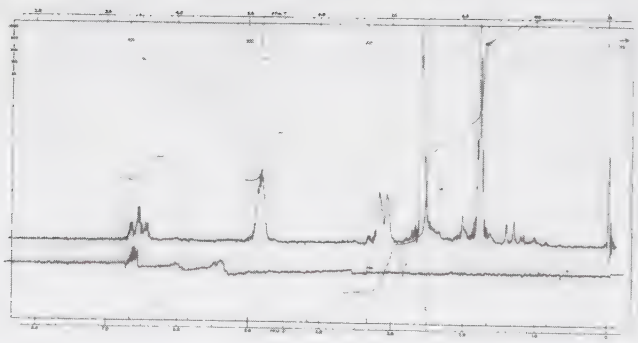


Abb.: 31 NMR: 2-Methyl-5-methylen-cyclohepten-(2)-on (42)

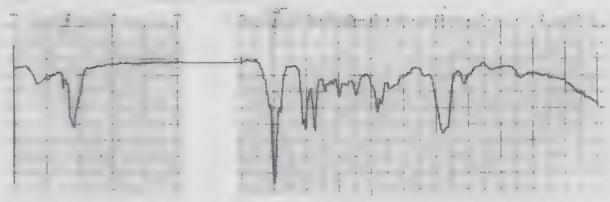


Abb.:32 IR: 2-Methyl-5-methylen-cyclohepten-(2)-on (42)

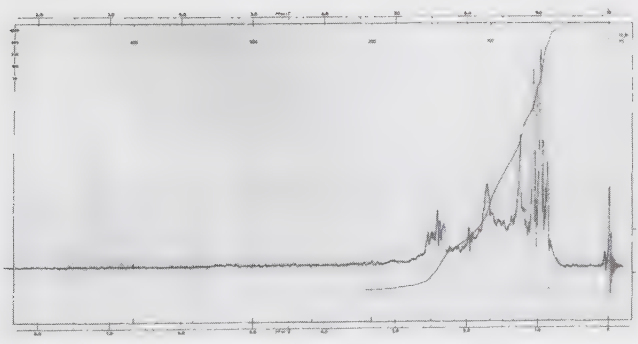


Abb.:33 NMR: 2,5-Dimethylcycloheptanon (50)

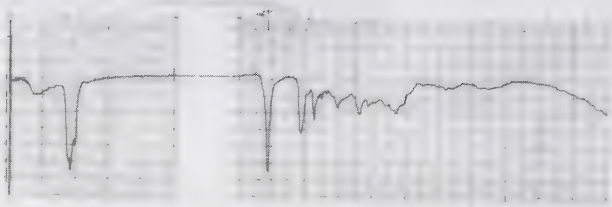


Abb.:34 IR: 2,5-Dimethylcycloheptanon (50)

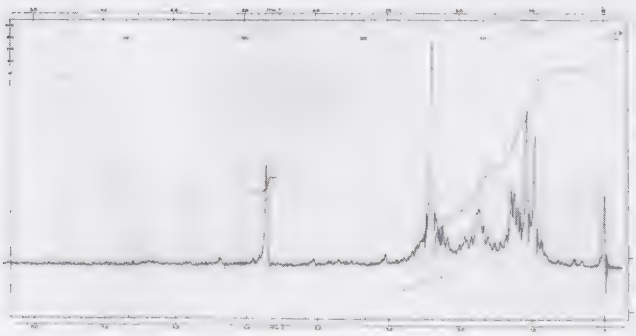


Abb.:35 NMR: 2-Methyl-5-methylen-cycloheptanon (51)

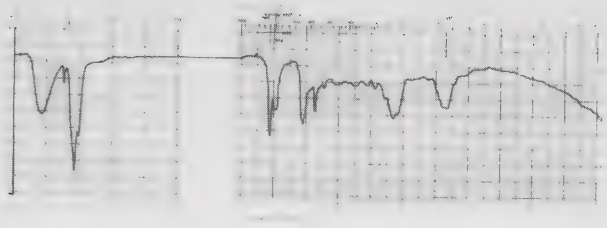


Abb.:36 IR: 2-Methyl-5-methylen-cycloheptanon (51)

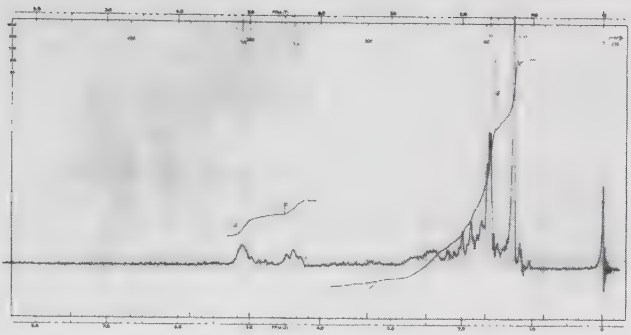


Abb.: 37 NMR: 1,2-Dimethyl-8-oxa-bicyclo(3.2.1)octen-(2) (54)

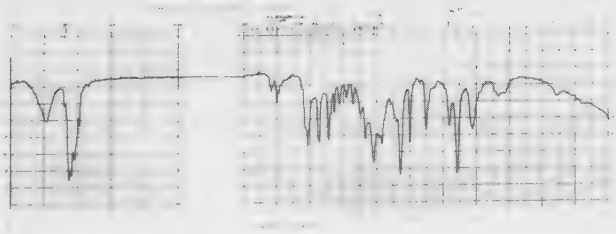


Abb.: 38 IR: 1,2-Dimethyl-8-oxa-bicyclo(3.2.1)octen-(2) (54)

3. Das Bicyclo(3.2.1)octan-System

3.1. Einleitung

Um den Mechanismus der Triflatbildung durch Reaktion eines Ketons mit Trifluormethansulfonsäureanhydrid zu durchleuchten, sollte jetzt zunächst einmal ein nichtsubstituiertes bicyclisches Keton eingesetzt werden. Dem Bicyclo-(3.2.1)octanon-(2) (22) zum Beispiel fehlt eine nucleofuge bzw. elektrofuge Gruppe, und somit hat das System keine Möglichkeit zu fragmentieren. Außerdem fehlt die Methylgruppe am Brückenkopf. Dadurch wird die ohnehin geringe Umlagerungstendenz noch geringer[38].

3.2. Darstellung des Bicyclo(3.2.1)octanon-(2) (22)[39] (Abb.:39)

Zur Darstellung von Bicyclo(3.2.1)octanon-(2) (22) geht man vom Norbornen (56) aus. Durch Addition von Dichlorcarben an Norbornen und anschließende Ringerweiterung kommt man zum 3,4-Dichlorbicyclo(3.2.1)octen-(2) (57). Die Hydrolyse in einem Aceton-Wasser-Gemisch führt dann zum 3-Chlor-4-hydroxy-bicyclo(3.2.1)octen-(2) (58). Durch Oxidation des Bicyclo(3.2.1)octanol-(2) (59), das man durch Hydrierung des 3-Chlor-4-hydroxy-bicyclo(3.2.1)octen-(2) (58) gewinnt, erhält man dann das Bicyclo(3.2.1)octanon-(2) (22) in 13%iger Ausbeute, gerechnet über alle Stufen.

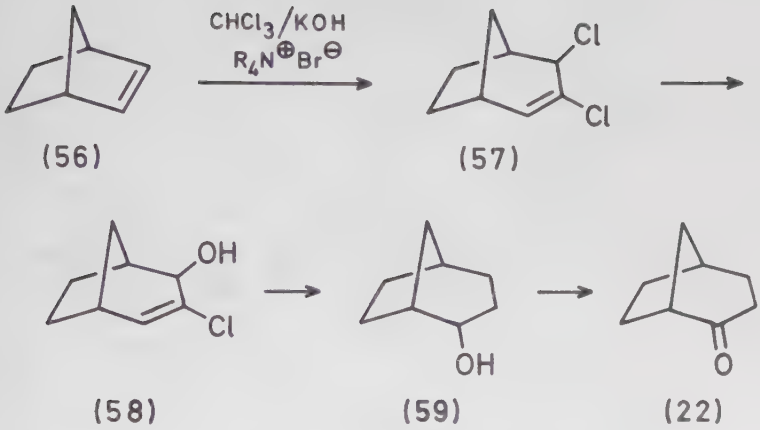
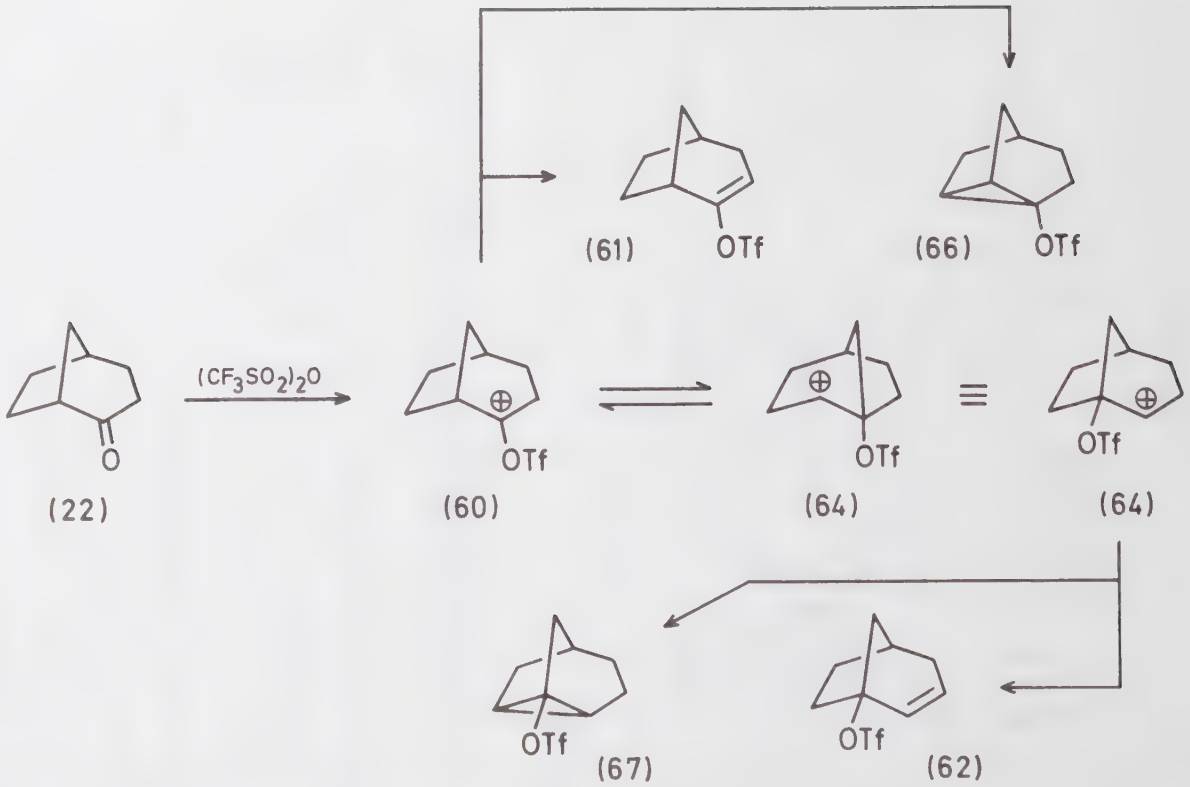


Abb.:39

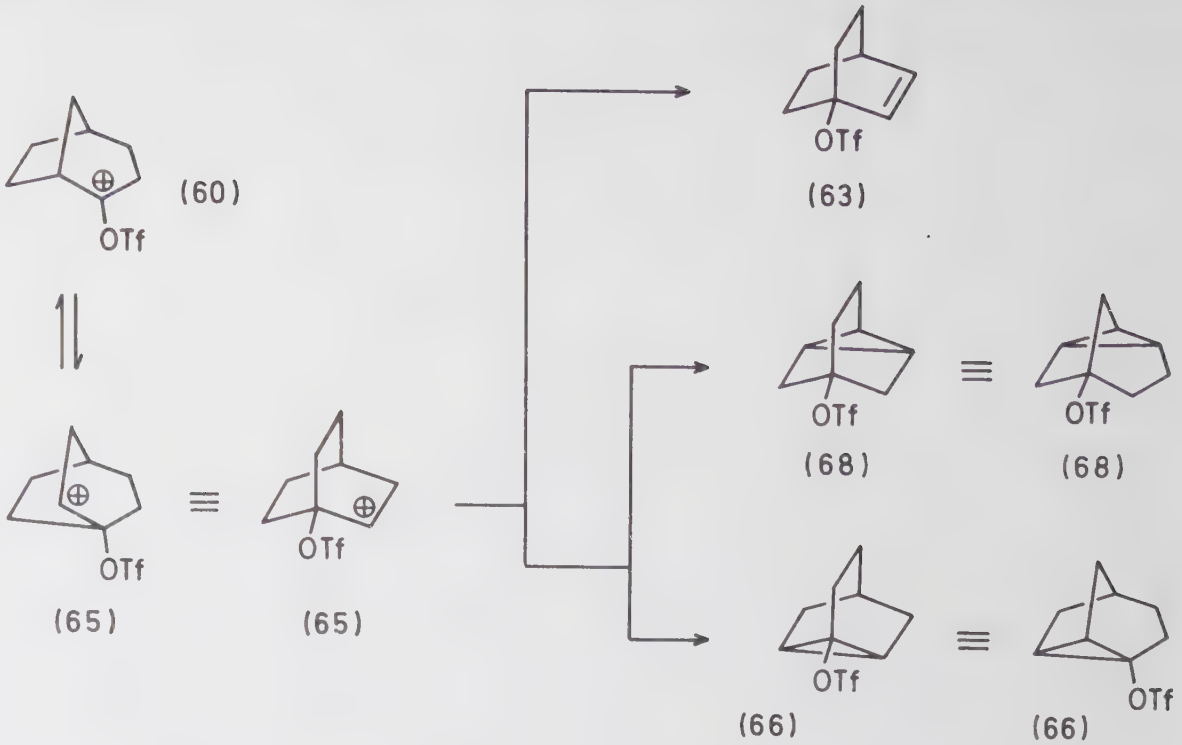
3.3. Umsetzung von Bicyclo(3.2.1)octanon-(2) (22) mit Trifluormethansulfonsäureanhydrid[19]

Gehen wir zunächst einmal von (60) aus, für dessen Bildung es, wie unter I. 1. (Abb.:5) S. 10 abgehandelt wurde, 3 Möglichkeiten gibt, so könnten theoretisch, wie Abb.:40 zeigt, die Triflate (61), (62), (63) entstehen. Durch Deprotonierung von (60) würde (61), durch Umlagerung von (60) zu (64) und anschließender Deprotonierung würde (62) und durch Umlagerung von (60) zu (65) würde (63) durch Deprotonierung entstehen. Außerdem muß aber auch mit den Isomerisierungsprodukten (66), (67), (68) gerechnet werden.



(22) (60) (64) (64) (61) (66) (67) (62)

Abb.: 40



Bei der Umsetzung von (22) mit Trifluormethansulfonsäureanhydrid fiel nach der Aufarbeitung ein dunkelbraunes Rohprodukt an, das sich, wie die gaschromatographische Analyse (Bedingung 2) zeigte, aus wenigstens vier Komponenten [1.Peak (Komponente 1) 16%, 2.Peak (Komponente 2) 55%, 3. Peak (Komponente 3) 2%, 4.Peak (Komponente 4) 27%] zusammensetzte, wobei Komponente 4 durch vergleichende Gaschromatographie als Ausgangsprodukt (22) identifiziert wurde. Durch Destillation konnten lediglich diese vier Komponenten von dem in großer Menge entstandenen, dunkelbraunen, polymeren Material abgetrennt werden. Da das Destillat laut Gaschromatogramm (Bedingung 2) nahezu die gleiche Zusammensetzung [1.Peak (Komponente 1) 6%, 2.Peak (Komponente 2) 52%, 3.Peak (Komponente 3) 10%, 4. Peak (Komponente 4) = (22) 32%] wie das Rohprodukt hatte, stand auch fest, daß sich die Reaktionsprodukte während der Destillation nicht verändern, wie es zum Beispiel unter I. 4.4. der Fall ist.

3.4. Trennversuche

Es wurde nun versucht, die einzelnen Komponenten des Gemisches säulenchromatographisch zu trennen. Obzwar die Trennung der Komponenten 1, 2 und 3 nicht gelang, konnte doch wenigstens (22) (Komponente 4) von den übrigen Verbindungen abgetrennt werden. (IR: [cm^{-1}] 3040, 1675, 740, 706, 683 (C=C); 1440, 1210-20, 1240, 1140, 1110, 900, 855 (OTf); NMR: τ = 3.35-3.78, m; τ = 3.78-4.33, m;

τ = 4.33-4.74, m; τ = 7.0-9.26, m). Die starken Triflatbanden im IR-Spektrum ließen jedoch jetzt vermuten, daß es sich bei dem Gemisch aus den Komponenten 1,2 und 3 um Triflate handeln muß.

Auch wurde eine Trennung dieser Komponenten durch präparative Gaschromatographie erwogen. Doch führte sie sowohl wegen der zu geringen Retentionszeitunterschiede der einzelnen Komponenten als auch wegen des raschen Verschleißes des Säulenmaterials ebenfalls zu keinem befriedigenden Ergebnis. So konnte also diesen Triflaten auch hier direkt keine Strukturen zugeordnet werden.

3.5. Identifizierung der Triflate

3.5.1. Hydrolyse des unter I. 3.4. gewonnenen Triflatgemisches

Da aber, wie oben gezeigt wurde, auch nach der Abtrennung von (22) keine eindeutigen Aussagen über die Strukturen der einzelnen Triflate gemacht werden konnten, wurde nun versucht, durch Hydrolyse deren Alkohole zu erhalten, die wesentlich leichter zu handhaben sind, um dann durch ihre Strukturaufklärung Rückschlüsse auf die Strukturen der Triflate ziehen zu können. Die Triflate jedoch erwiesen sich unter den angewandten Bedingungen (verd. Schwefelsäure) als nicht hydrolysierbar.

Eine andere Möglichkeit, zu den entsprechenden Alkoholen zu kommen, war die Reduktion der Triflate mit $LiAlH_4$. Zunächst sollte aber geprüft werden, ob und in welchem Verhältnis die stereoisomeren Alkohole (59a) und (59b) bei der Reduktion des entsprechenden Enolacetats (69) mit $LiAlH_4$ anfallen.

3.5.2. Darstellung von Bicyclo(3.2.1)octanol-(2) (59) aus 2-Acetoxy-bicyclo(3.2.1)octen-(2) (69)[40,41,42]

3.5.2.1. Darstellung von 2-Acetoxy-bicyclo(3.2.1)-octen-(2) (53)

Das Enolacetat (69) gewinnt man leicht mit einer Ausbeute von 81% aus (22) und Isopropenylacetat unter Acetonabspaltung.

3.5.2.2. Reduktion von (69) mit $LiAlH_4$

Die Reduktion von (69) liefert eindeutig (Spektrenvergleich mit (59a, 59b) das Isomerengemisch des Bicyclo(3.2.1)-octanol-(2) (endo-Form: 70% (59a), exo-Form: 30% (59b) (Abb.:41).

3.5.3. Darstellung von Bicyclo(3.2.1)octanol-(2) (59) durch Reduktion von Bicyclo(3.2.1)octanon-(2) (22) mit $LiAlH_4$[43]

Auch sollte geprüft werden in welchem Verhältnis die stereo-

isomeren Alkohole (59a) und (59b) bei der Reduktion des Bicyclo(3.2.1)octanon-(2) (22) mit $LiAlH_4$ entstehen. Reduziert man das Bicyclo(3.2.1)octanon-(2) (22) mit $LiAlH_4$, so entsteht gaschromatographischen Untersuchungen (Bedingung 3) mit Vergleichsubstanzen (Abb.:42) zur Folge, zu 73% (59a) und zu 27% (59b) (Abb.:41).

3.5.4. Reduktion des unter I. 3.3. gewonnen Gemisches

Wie aus Abb.:43 hervorgeht, entstand bei der Reduktion des Gemisches aus den Komponenten 1-4 (siehe I.3.3.) ein Gemisch aus 34% (59a), 17% (59b) und 9% (70), die durch gaschromatographischen Vergleich (Bedingung 3) mit einem Testgemisch aus endo-Bicyclo(3.2.1)octanol-(2) (59a), exo-Bicyclo(3.2.1)octanol-(2) (59b), endo-Bicyclo(3.2.1)octanol-(3) (71a), exo-Bicyclo(3.2.1)octanol-(3) (71b), Bicyclo-(2.2.2)octanol-(1) (72) und Bicyclo(2.2.2)octanol-(2) (70) (Abb.:42) identifiziert werden konnten und zu 40% eine, vorerst nicht zu identifizierende Verbindung (X).

(59) ist zu 27% aus dem, im Reaktionsgemisch zu 27% vorhandenen, nicht umgesetzten Bicyclo(3.2.1)octanon-(2) (22) entstanden. Da die restlichen 24% (51%-27%) aber nur aus dem Triflat (61) entstanden sein können, kann man damit schon mit Sicherheit sagen, daß das Enoltriflat (61) beim Umsatz von (22) mit Trifluormethansulfonsäureanhydrid entstanden ist. (70) hingegen kann aber nur aus (73), einem Isomeren von (22) entstanden sein, mit dem (22) vermutlich verunreinigt war.

(22) (59)

endo : 73 % (59a)

exo : 27 % (59b)

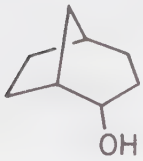
(69) (59)

endo : 70 % (59a)

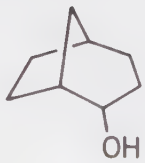
exo : 30 % (59b)

Abb.:41

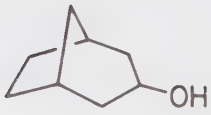
Testgemisch:



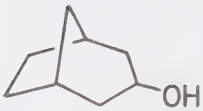
endo
(59a)



exo
(59b)

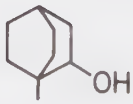


endo
(71a)



exo
(71b)

(72)



(70)

Abb.:42

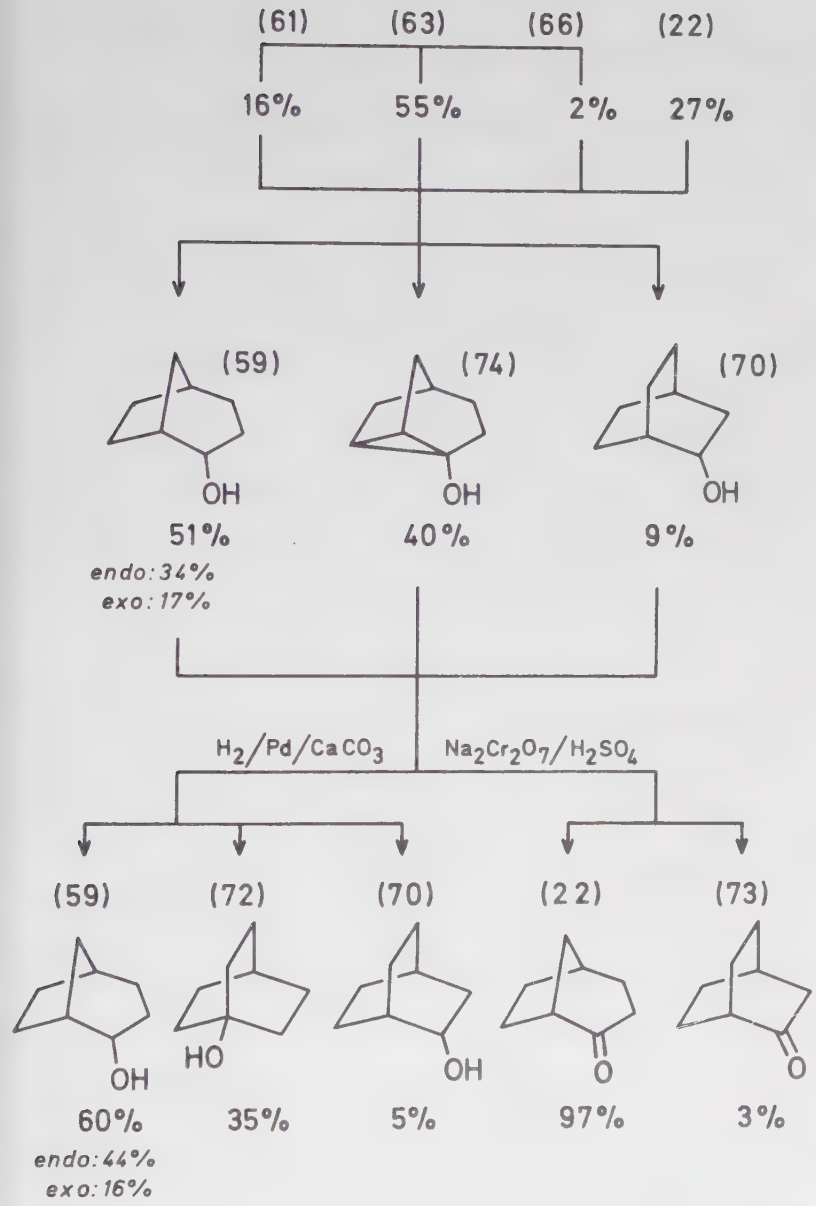
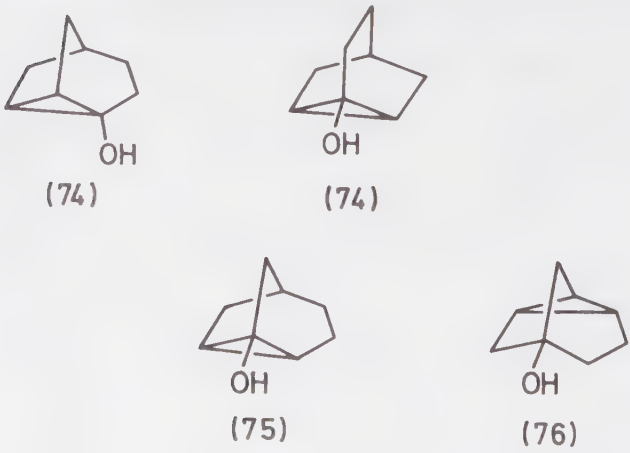

(61)
(63)
(66)
(22)
16%
55%
2%
27%
(59)
(74)
(70)
OH
OH
OH
51%
40%
9%
endo: 34%
exo: 17%
H2/Pd/CaCO3
Na2Cr2O7/H2SO4
(59)
(72)
(70)
(22)
(73)
OH
HO
OH
O
O
60%
35%
5%
97%
3%
endo: 44%
exo: 16%

Abb.: 43

Wertet man nun die Informationen, die das NMR, IR und MS des unter I.3.5.4. gewonnen Produkts geben, aus, so ist es nicht abwegig, wenn man (X) eine tricyclische Struktur zuordnet. (NMR: τ =6.25-6.73, m; τ =6.4, s; τ =6.73-7.06, m; τ =7.66-9.62, m; IR: 3600-3400cm^{-1} (OH); 3060, 3040, 706, 690 (Dreiring); MS: m/e= 126 und 124). In Frage kommen die Verbindungen Tricyclo(3.2.1.0^{2,7})octanol-(2) (74), Tricyclo(3.2.1.0^{2,7})octanol-(1) (75) und Tricyclo(3.2.1.0^{2,7} octanol-(5) (76), die durch Reduktion der Triflate 2-Trifluormethansulfonyloxy-tricyclo(3.2.1.0^{2,7})octan (66), 1-Trifluormethansulfonyloxy-tricyclo(3.2.1.0^{2,7})octan (67) und 5-Trifluormethansulfonyloxy-tricyclo(3.2.1.0^{2,7})octan (68) entstanden sein können (Abb.:40,44).

Strukturen für X



(74) (74) (75) (76)

Abb.:44

3.5.5. Hydrierung

Hydriert man das Gemisch aus Bicyclo(3.2.1)octanol-(2) (59), der Verbindung (X) und Bicyclo(2.2.2)octanol-(2) (70) mit $Pd/CaCO_3$, so entsteht, identifiziert durch gaschromatographischen Vergleich (Bedingung 3) mit dem Testgemisch (Abb.:42) 60% Bicyclo(3.2.1)octanol-(2) (59), 35% Bicyclo(2.2.2)octanol-(1) (72) und 5% Bicyclo(2.2.2)octanol-(2) (70) (Abb.:43). Die im Reduktionsgemisch enthaltenen Verbindungen (59) und (70) bleiben bei der Hydrierung natürlich unverändert und erscheinen wieder als solche. Wenn man nun annimmt, daß die Abweichungen in der prozentualen Zusammensetzung der einzelnen Komponenten vor und nach der Hydrierung im Bereich der Meßgenauigkeit liegen, so muß nur noch erklärt werden, wie (72) entstehen kann. Wie Abb.:45 zeigt, kann (72) aus (74) durch Spaltung der C1-C7-Bindung und aus (76) durch Spaltung der C1-C7-Bindung hervorgehen. Für (X) kämen demnach nur die Strukturen (74) und (76) in Frage, während Struktur (75) dadurch ausgeschlossen wird, daß aus ihr (72) nicht entstehen kann. Auch (59) könnte, zu einem Teil wenigstens, aus (74) durch Spaltung der C1-C2 bzw. C2-C7-Bindung entstanden sein.

3.5.6. Oxidation

Oxidiert man nun das Gemisch aus (59), (X) und (70) mit Natriumdichromat und Schwefelsäure, so entsteht zu 97% Bicyclo(3.2.1)octanon-(2) (22) und zu 3% Bicyclo(2.2.2)-octanon-(2) (73) (GC-Vergleich mit einem Testgemisch (Abb.:42).

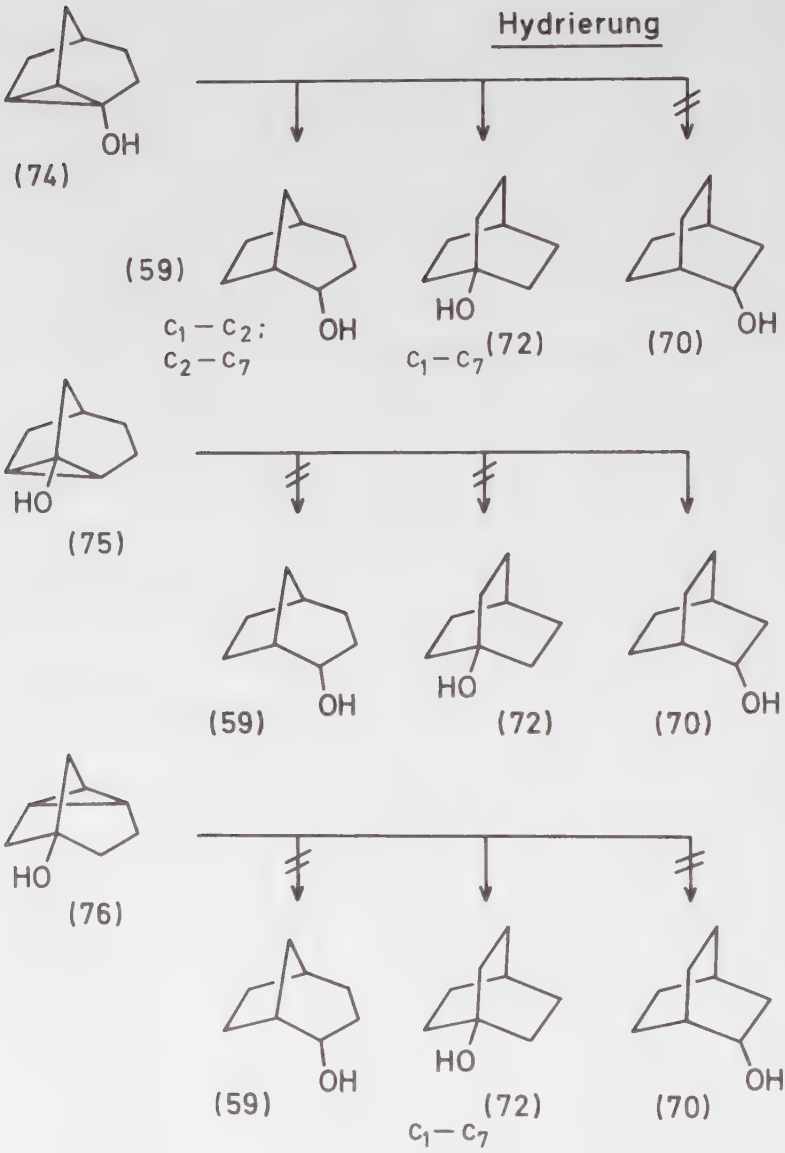

Hydrierung
OH
(74)
(59)
$c_1 - c_2$:
$c_2 - c_7$
OH
HO
$c_1 - c_7$
(72)
(70)
OH
HO
(75)
(59)
OH
HO
(72)
(70)
OH
HO
(76)
(59)
OH
HO
(72)
$c_1 - c_7$
(70)
OH

Abb.:45

Wie aus Abb.:43 hervorgeht, muß bei der Oxidation aus Bicyclo(3.2.1)octanol-(2) (59) Bicyclo(3.2.1)octanon-(2) (22) und aus Bicyclo(2.2.2)octanol-(2) (70) Bicyclo(2.2.2)octanon-(2) (73) entstehen. Obwohl (73) theoretisch auch aus (75) durch Spaltung der C1-C7-Bindung entstehen könnte, kann dieser Weg erstens schon deshalb ausgeschlossen werden, da (75) als Struktur für (X) aus den unter I.3.5.5. erörterten Gründen nicht in Frage kommt und zweitens kann, wenn man den Bereich der Meßgenauigkeit berücksichtigt, (73)=3% nur aus (70)=6% entstanden sein. Aus dem prozentualen Anteil von Bicyclo(3.2.1)octanon-(2) (22) (97%) kann man aber auch schließen, daß (X) auch zu Bicyclo(3.2.1)octanon-(2) (22) oxidiert wird. Wie Abb.:46 zeigt, kann (22) nur aus (74) durch Spaltung der C1-C2 oder der C2-C7-Bindung entstehen. Das heißt aber auch, daß (X) Tricyclo(3.2.1.$0^{2,7}$)-octanol-(2) (74) ist.

Nicht geklärt hingegen ist, ob (74) durch Reduktion des Triflats (66) gebildet wird, oder aber aus 2-Trifluormethansulfonyloxy-bicyclo(3.2.1)octen-(2) (61) entsteht, aus dem sich erst bei der Reduktion der tricyclische Alkohol (74) bildet. Wahrscheinlich aber sind, wie aus den IR- und NMR-Spektren des unter I.3.4. beschriebenen Gemisches, die Hinweise für sowohl ungesättigte als auch tricyclische Bestandteile liefern, hervorgeht, beide Wege möglich.

Abschließend kann man also sagen, daß 2-Trifluormethansulfonyloxy-bicyclo(3.2.1)octen-(2) (61) und 1-Trifluormethansulfonyloxy-bicyclo(2.2.2)octen-(2) (63) bzw. 2-Trifluor-

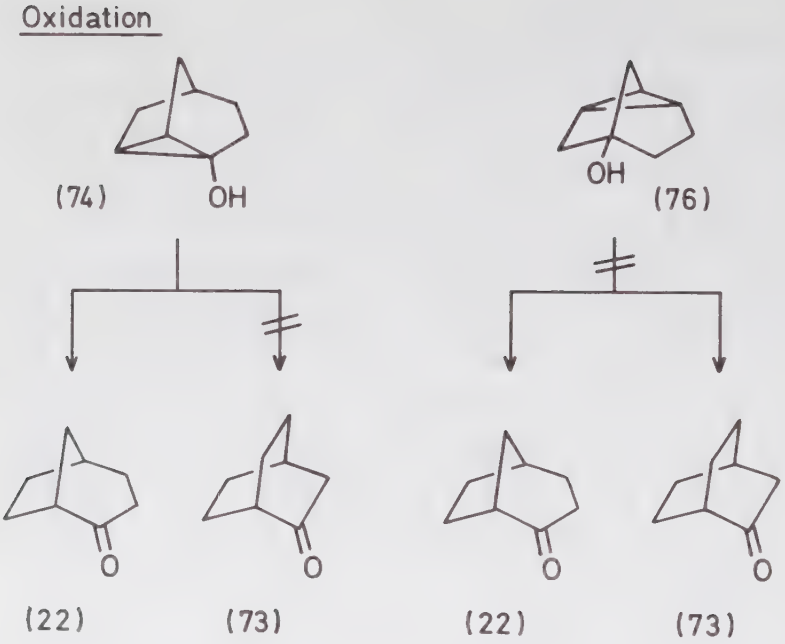


Abb.:46

methansulfonyloxy-tricyclo(3.2.1.$0^{2,7}$)octan (66) nicht aber 1-Trifluormethansulfonyloxy-bicyclo(3.2.1)octen-(2) (62) bzw. 1-Trifluormethansulfonyloxy-tricyclo(3.2.1.$0^{2,7}$)octan (67) und 5-Trifluormethansulfonyloxy-tricyclo(3.2.1.$0^{2,7}$)-octan (68) bei der Umsetzung von Bicyclo(3.2.1)octanon-(2) (22) mit Trifluormethansulfonsäureanhydrid entstanden sind (Abb.:40).

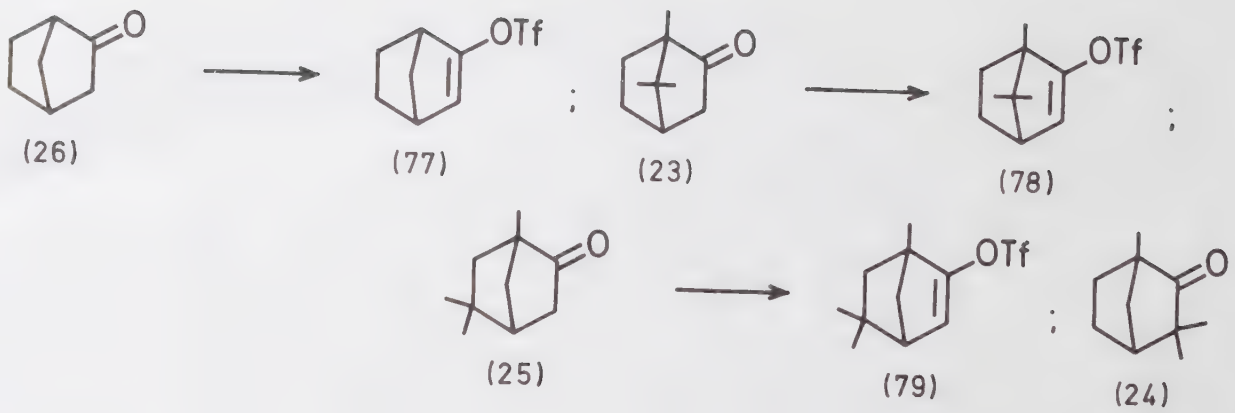
3.6. Umsetzung von (22) mit Trifluormethansulfonsäure

Auch das Bicyclo(3.2.1)octanon-(2) (22) setzt sich wie (11) und (21) mit Trifluormethansulfonsäure nicht zu Triflaten um.

4. Das Bicyclo(2.2.1)heptan-System

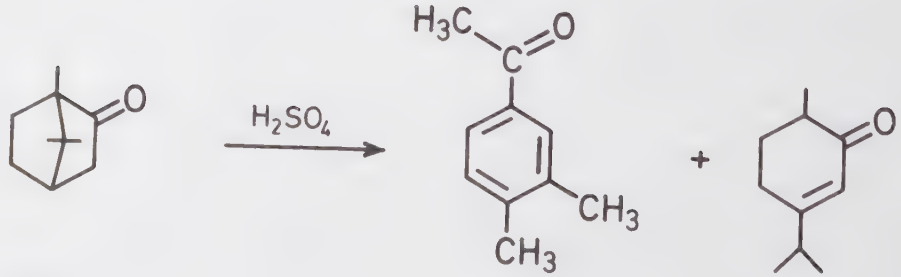
Sehr interessant schien nun die Untersuchung der Triflatbildung an verschiedenen Ketonen des Bicyclo(2.2.1)heptan-Systems zu sein, da diese sehr schlecht enolisierbar sind. Daraufhin wurden Campher (23), Fenchon (24), Isofenchon (25) und Norcampher (26) untersucht. So fanden z. B. M. HANACK und Mitarbeiter[44], daß Norcampher (26) mit Trifluormethansulfonsäureanhydrid zu 2-Trifluormethansulfonyloxy-bicyclo(2.2.1)hepten-(2) (27) reagiert. Auch Campher (23) und Isofenchon (25) könnten die entsprechenden Enoltriflate 1-Methyl-2-trifluormethansulfonyloxy-7,7-dimethylbicyclo(2.2.1)hepten-(2) (78) und 1-Methyl-2-trifluormethansulfonyloxy-5,5-dimethyl-bicyclo(2.2.1)hepten-(2) (79) bilden (Abb.:47). Doch Fenchon (24) ist eine Verbindung, bei der in Nachbarschaft zur Ketogruppe einmal das Brückenkopfmethyl und zum anderen die beiden Methylgruppen sitzen. Wenn sich Fenchon (24) mit Trifluormethansulfonsäureanhydrid unter Umlagerung umsetzen würde, könnte in diesem Fall die Triflatbildung sicher nicht über eine Enolform verlaufen. Fenchon (24) schien also deswegen zur Aufklärung des Mechanismus der Triflatbildung außerordentlich geeignet zu sein. In diesem Zusammenhang muß aber auch die, schon seit langem bekannte, Reaktion von Campher (23) mit Schwefelsäure zu den Hauptprodukten 1-Acetyl-3,4-dimethylbenzol (80) und Carvenon (81) erwähnt werden, deren Reaktionsmechanismus vor allem von D.S.NOYCE[45], R.P. LUTZ und J.D.ROBERTS[46] und O.R.RODIG und R.J.SYSKO[47] aufgeklärt wurde (Abb.:48).

Abb.: 47



(26) (77) (23) (78) (25) (79) (24)

Abb.: 48



(23) (80) (81)

Die Bildung von (80) und (81) verläuft demnach über das protonierte Fenchon (82) als Zwischenstufe (Abb.:49). Außerdem konnten LUTZ und ROBERTS[46] zeigen, daß Campher (23) und Fenchon (24) mit konz. Schwefelsäure ineinander überführbar sind. Wie Abb.:49 zeigt, verläuft die Umlagerung über das Bicyclo(3.1.1)heptyl-Kation (83)[46].

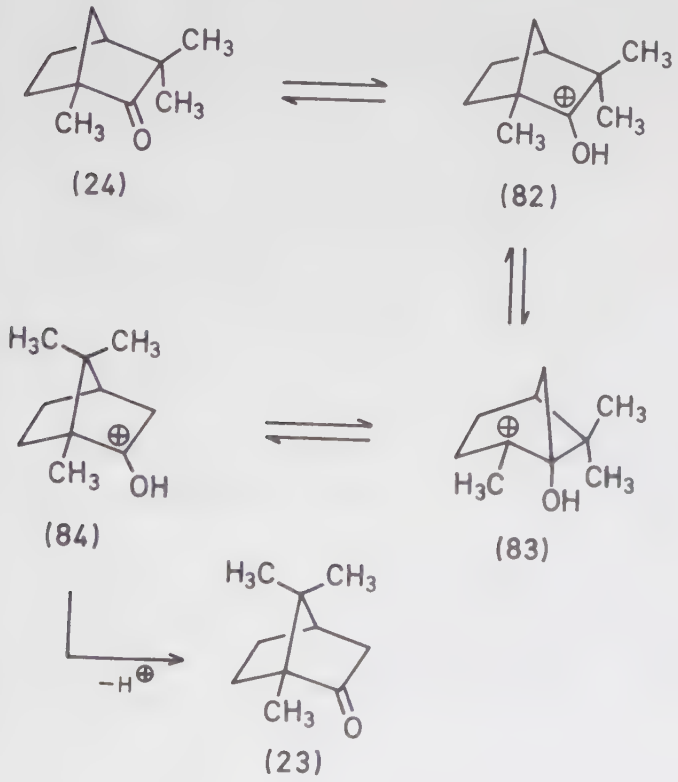


Abb.:49

4.1. Campher (23)

4.1.1. Ausgangsverbindungen und Vergleichssubstanzen

4.1.1.1. Campher (23)

Bei den Umsetzungen wurde das handelsübliche Produkt verwendet.

4.1.1.2. Borneol (85a) und Isoborneol (85b) (Abb.:50)

Diese Verbindungen wurden freundlicherweise von Herrn Prof. H.-J.SCHNEIDER, Universität Saarbrücken, zur Verfügung gestellt.

4.1.1.3. Carvenon (81) (Abb.:48)

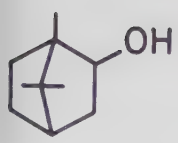
IR-Daten dieser Verbindung wurden von Dr. A. THOMAS, Firmenich & Cie., Genf, freundlicherweise überlassen.

4.1.1.4. Carvacrol (86) (Abb.:50)

Ein Infrarotspektrum dieser Verbindung befindet sich in der DMS-Spektrenkartei.

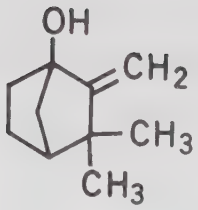
4.1.2. Umsetzung von Campher (23) mit Trifluormethansulfonsäure

Analog zu den Versuchen von NOYCE,[45] LUTZ, ROBERTS[46], RODIG und SYSKO[47] könnte sich auch unter dem Einfluß von Trifluormethansulfonsäure aus Campher 1-Acetyl-3,4-dimethylbenzol (80), Carvenon (81) und Fenchon (24) bilden. Doch sind bei der Umsetzung von Campher (23) mit Trifluormethansulfonsäure weder (30), (81) und (24), noch Triflatverbindungen entstanden. Nach der Aufarbeitung wurde nur Campher (23) isoliert.

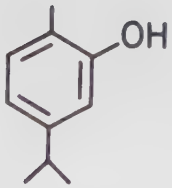


endo (85 a) Borneol
exo (85 b) Isoborneol

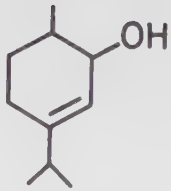
(85)



(94)



Carvacrol
(86)



Carvenol
(95)

Abb.:50

4.1.3. Umsetzung von Campher (23) mit Trifluormethansulfonsäureanhydrid[19)]

Setzt man Campher (23) mit Trifluormethansulfonsäureanhydrid um, so wird nach der Aufarbeitung und destillativen Reinigung des Rohprodukts ein Gemisch isoliert, das laut Gaschromatogramm aus mehreren Komponenten bestand, die in ihrer prozentualen Zusammensetzung von Ansatz zu Ansatz variieren (siehe Tabelle 3). Die einzelnen Komponenten wurden anschließend säulenchromatographisch getrennt.

Herstellung	Ansatz	(23) 1.Peak	(81) 2.Peak	(87) 3.Peak	(88) 4.Peak
in CH_2Cl_2	A	0%	73%	18%	9%
	B	0%	80%	20%	0%
ohne Lösungs-mittel	C	11%	61%	16%	12%
	E	30%	28%	13%	29%

Tabelle 3

Durch vergleichende Gaschromatographie (Bedingung 5) konnte dann die Komponente 1 (1.Peak) als Campher (23) identifiziert werden, der entweder nicht umgesetztes Ausgangsprodukt darstellt, oder aber sekundär wieder aus (78) entstanden sein kann. Bei der Komponente 2 (2.Peak) handelt es sich aufgrund eines Vergleichs mit authentischem Material (Dr. A. THOMAS, Firmenich & Cie., Genf) um Carvenon (81) (Abb.:51,52). Die Komponenten 3 (3.Peak) und 4 (4.Peak) des Gemisches wurden mit Hilfe der Daten aus NMR, IR und MS als 1-Methyl-2-trifluormethansulfonyloxy-4-isopropylbenzol (87) (Komponente 3) (MS: m/e = 282; IR und NMR-Spektrum siehe Abb.: 53,54) und 1-Trifluormethansulfonyloxy-2-methylen-3,3'-dimethyl-bicyclo(2.2.1)heptan (88) (Komponente 4) (MS: 284; IR und NMR-Spektrum siehe Abb.: 55, 56) identifiziert. Die Entstehung dieser Verbindungen ist, wie Abb.:57 zeigt, über das Triflatkation (89) möglich, für dessen Bildung es, wie schon gezeigt wurde, verschiedene Möglichkeiten gibt (Abb.:5 S. 10).

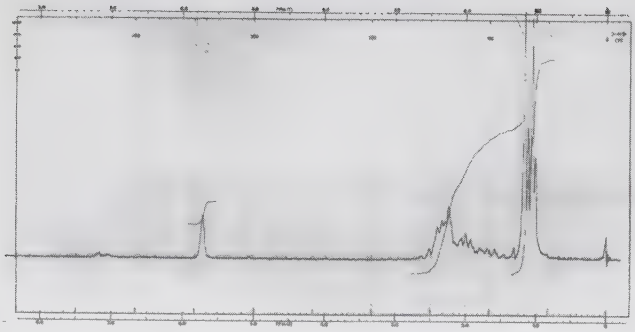


Abb.:51: NMR: Carvenon (81)

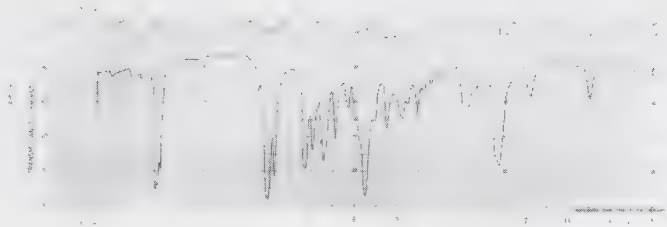


Abb.:52: IR: Carvenon (81)

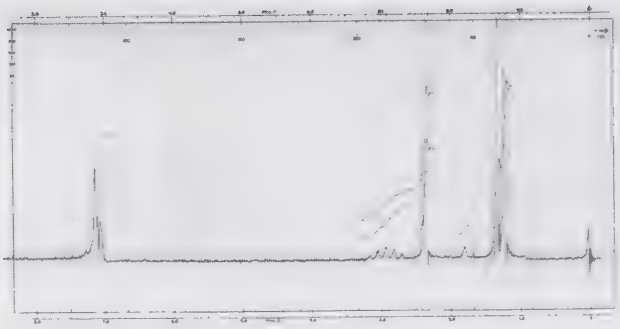


Abb.:53 NMR: 1-Methyl-2-trifluormethansulfonyloxy-4-isopropylbenzol (87)

Abb.:54 IR: 1-Methyl-2-trifluormethansulfonyloxy-4-isopropylbenzol (87)

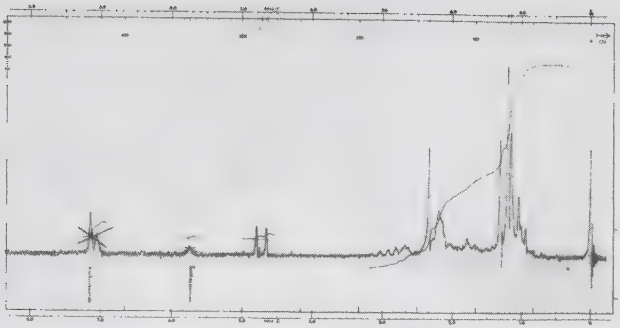


Abb.:55 NMR: 1-Trifluormethansulfonyloxy-2-methylen-3,3'-dimethylbicyclo(2.2.1)heptan (88)

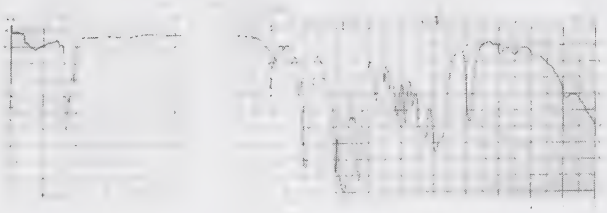


Abb.:56 IR: 1-Trifluormethansulfonyloxy-2-methylen-3,3'-dimethylbicyclo(2.2.1)heptan (89)

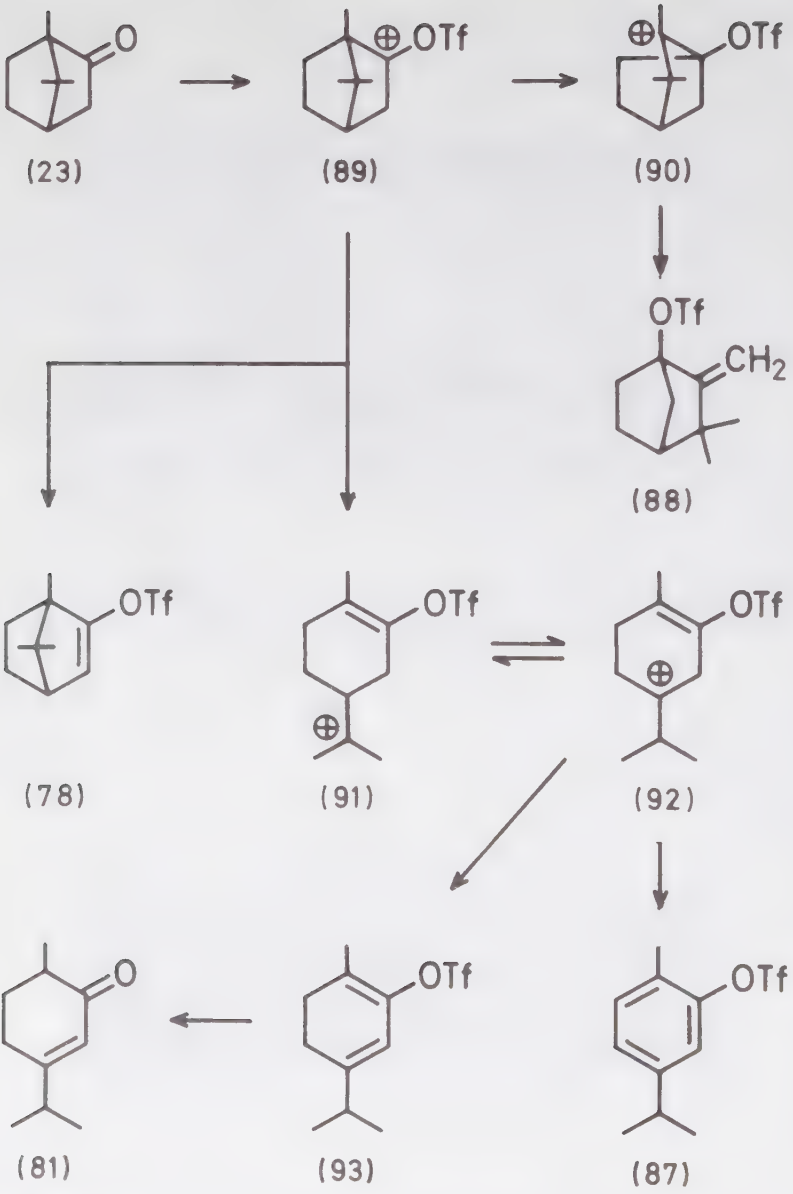


Abb.:57

Durch Deprotonierung von (89) würde (78) entstehen, aus dem sich bei der Aufarbeitung wegen der Unbeständigkeit dieser Verbindung wieder Campher (23) bilden würde. Zu (88) käme man von (89) über (90) und anschließender Deprotonierung. Wenn sich (89) zu (91) umlagert, so entsteht aus der tautomeren Form (92) durch Aromatisierung (87). (92) kann nun aber auch durch Deprotonierung in (93) übergehen, aus dem sich bei der Aufarbeitung (81) bildet.

4.1.4. Reduktion des unter I.4.1.3. erhaltenen Gemisches mit $LiAlH_4$

(23), (81), (87), (88) sollten bei der Reduktion mit $LiAlH_4$ Borneol (85a), Isoborneol (85b), 1-Hydroxy-2-methylen-3,3-dimethyl-bicyclo(2.2.1)heptan (94), Carvacrol (86) und Carvenol (95) (Abb.:50) geben. Reduziert man aber ein Gemisch aus 30% (23), 28% (81), 13% (87) und 29% (88) (Ansatz E), so entsteht ein Reaktionsprodukt, das sich laut Gaschromatogramm (Bedingung 5) aus mehreren Komponenten [1.Peak (Komponente 1) 11%, 2. Peak (Komponente 2) 5%, 3.Peak (Komponente 3) 10%, 4.Peak (Komponente 4) 39%, 5.Peak (Komponente 5) 35%] zusammensetzt. Während die Komponenten 1 und 2 mittels Säulenchromatographie nicht rein isoliert und deshalb auch nicht identifiziert werden konnten, gelang eine saubere Trennung der Komponenten 3,4,5 und mit Hilfe von NMR und IR-Daten und teilweise vorhandenen Vergleichsspektren auch ihre Identifizierung (Abb.:58).

Ansatz E

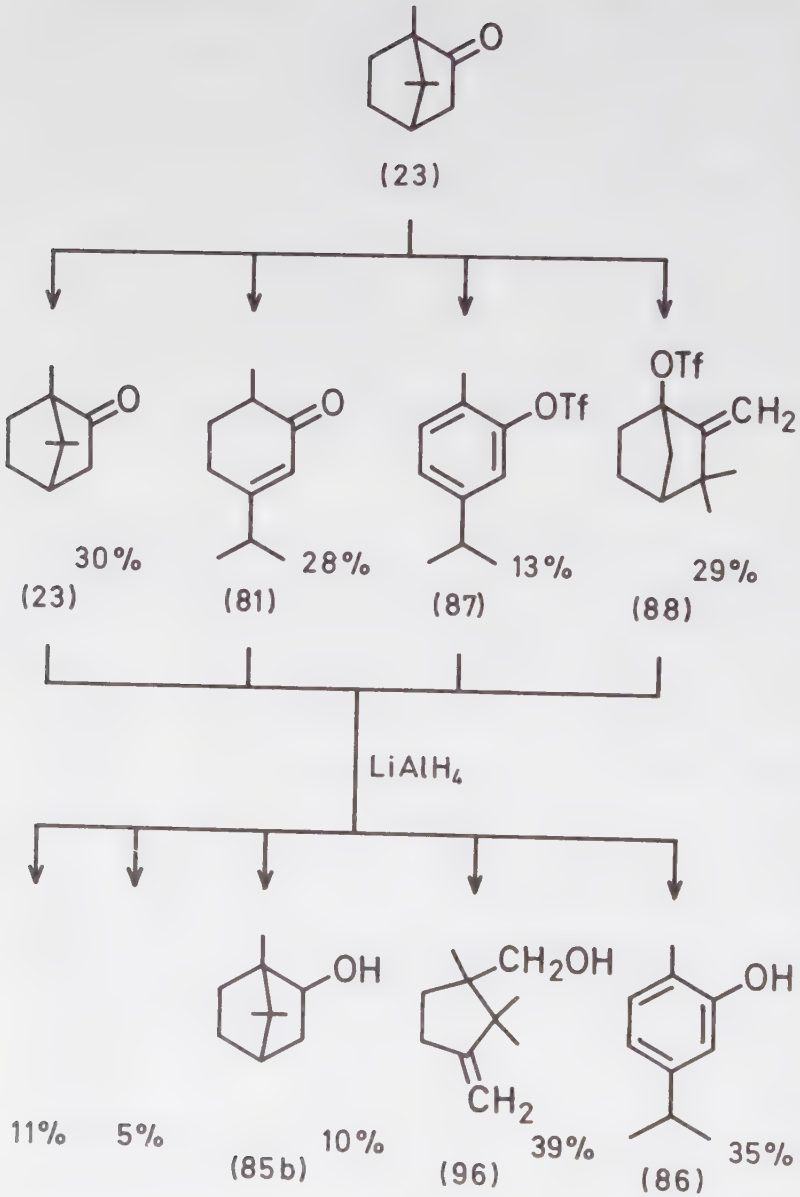


Abb.: 58

Demnach ist die Komponente 3 Isoborneol (85b), das durch Reduktion des Camphers (23) entsteht. NMR und IR-Spektren sind mit denen einer Vergleichssubstanz identisch. Die Komponente 4 ist möglicherweise 1-Methyl-1-hydroxymethyl-2,2'-dimethyl-4-methylen-cyclopentan (96) (IR und NMR-Spektren siehe Abb.: 59, 60), für dessen Bildung bis jetzt noch kein Mechanismus gefunden wurde. Bei der Komponente 5 handelt es sich, wie aus Vergleichsspektren hervorgeht, um Carvacrol (86), das durch Reduktion von (87) entstanden ist.

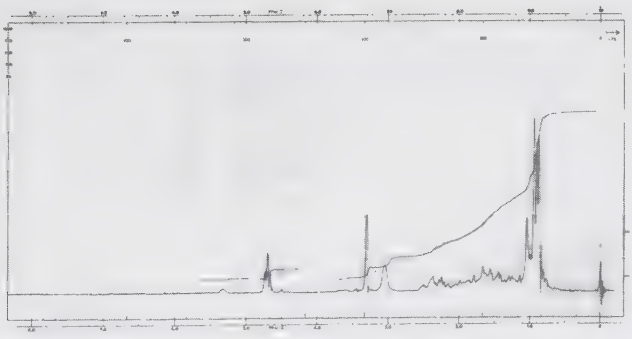


Abb.:59 NMR: 1-Methyl-1-hydroxymethyl-2,2'-dimethyl-4-methylen-cyclopentan (96)

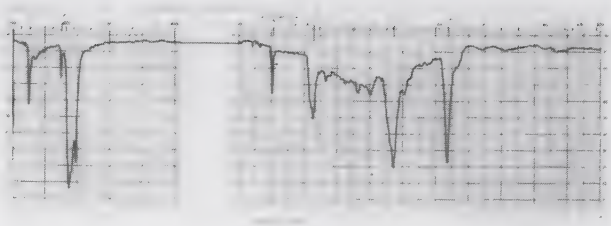


Abb.:60 IR: 1-Methyl-1-hydroxymethyl-2,2'-dimethyl-4-methylen-cyclopentan (96)

4.2. Fenchon (24)

4.2.1. Ausgangsverbindungen und Vergleichssubstanzen

4.2.1.1. Fenchon (24)

Fenchon (24) wurde freundlicherweise von Herrn Prof. H.-J. SCHNEIDER, Universität Saarbrücken zu Verfügung gestellt.

4.2.1.2. Fenchol (97)

Fenchol wurde durch Reduktion von Fenchon mit $LiAlH_4$ gewonnen.

4.2.2. Umsetzung von Fenchon (24) mit Trifluormethansulfonsäure

Auch die Umsetzung von Fenchon (24) mit Trifluormethansulfonsäure führte wie bei (21), (11), (22), (23) weder zu Fragmentierungsprodukten noch säurekatalysiert zu Triflaten.

4.2.3. Umsetzung von Fenchon (24) mit Trifluormethansulfonsäureanhydrid[19)]

Wenn sich Fenchon (24) mit Trifluormethansulfonsäureanhydrid umsetzt, so kann sich das Triflatkation (98), wie schon erörtert, aus sterischen Gründen nicht aus einer Enolform heraus bilden, sondern muß direkt auf Weg 2 oder 3 (Abb.:5, S. 10) entstehen. Wie Abb.:61 zeigt, kann theoretisch mit vier Produkten, nämlich 1-Trifluormethansulfonyloxy-2-methyl-7,7'-dimethyl-bicyclo(2.2.1)hepten-(2) (99), 1-Trifluormethansulfonyloxy-2-methylen-7,7'-dimethyl-bicyclo(2.2.1)heptan (100), 1-Trifluormethansulfonyloxy-2-methyl-4-isopropylbenzol (101) und 2-Methyl-4-isopropyl-cyclohexen-(3)-on (102) gerechnet werden.

(99) würde aus dem Triflatkation (98), das sich zu (103) umlagert und durch Deprotonierung stabilisiert, entstehen.

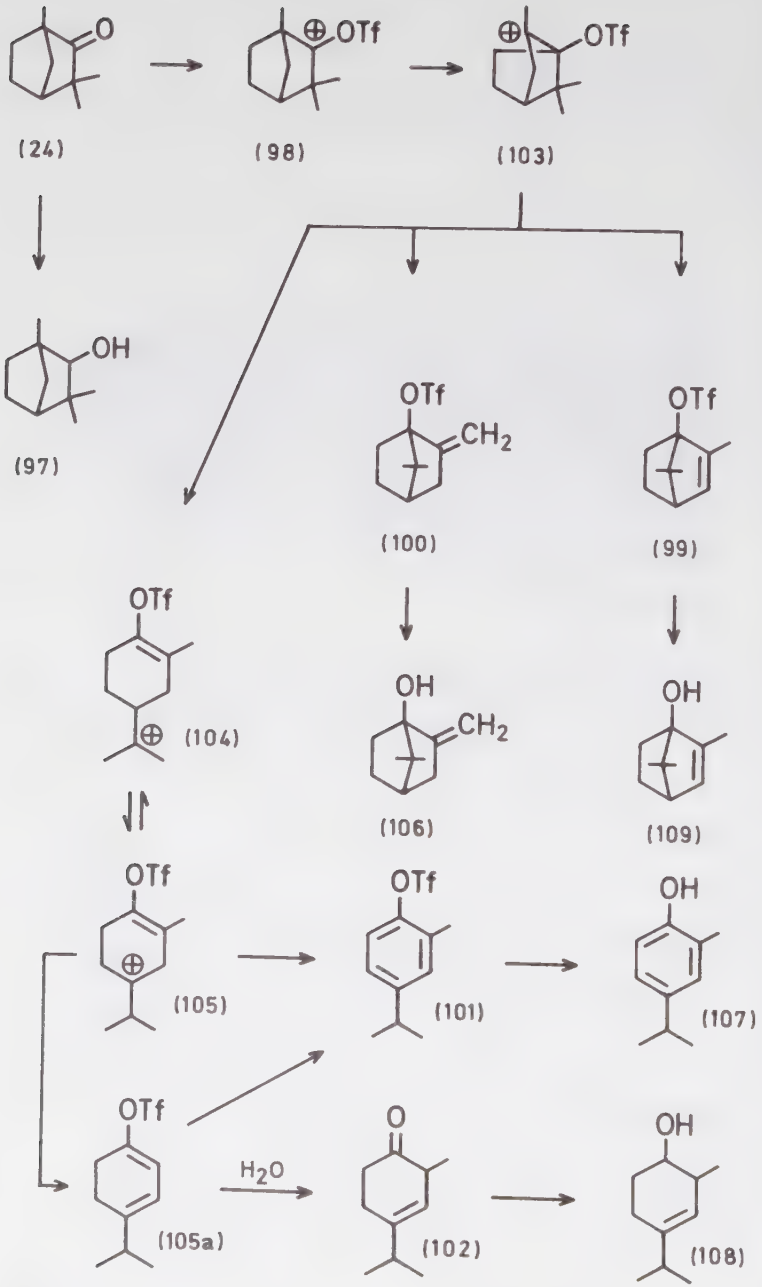

O
OTf
OTf
(24)
(98)
(103)
OH
(97)
OTf
CH2
(100)
OTf
(99)
OTf
(104)
OH
CH2
(106)
OH
(109)
OTf
(105)
OTf
(101)
OH
(107)
OTf
(105a)
H2O
O
(102)
OH
(108)

Abb.:61

Das Isomere wäre (100). Andererseits könnte aus (103) (104) bzw. (105) entstehen. Aus (105) könnte sich auf einem Weg, durch Aromatisierung (101) oder aber auf einem zweiten Weg durch Deprotonierung (105a) bilden, aus dem bei der Aufarbeitung (102) entsteht.
Fenchon (24) wurde nach der unter I.2.2.1.2. beschriebenen Weise mit Trifluormethansulfonsäureanhydrid umgesetzt, aufgearbeitet und das Rohprodukt destillativ gereinigt. Das auf diese Weise gewonnene Reaktionsprodukt bestand gaschromatographisch aus wenigstens 3 Komponenten [1.Peak (Komponente 1), 2. Peak (Komponente 2), 3. Peak (Komponente 3)] , deren prozentuale Zusammensetzung in Ansatz A und B Tabelle 4 zeigt.

Ansatz	K o m p o n e n t e n 1	2	3	Summe der Verunreinigungen
A	24%	20%	35%	21%
B	48%	4%	34%	14%

Tabelle 4

4.2.4. Identifizierung

4.2.4.1. Trennung durch präparative Gaschromatographie

Die Komponenten 1,2 und 3 konnten präparativ-gaschromatographisch (Bedingung 7) getrennt und anhand der spektroskopischen Daten dann identifiziert werden.

Bei der Komponente 1 handelt es sich (Vergleich der NMR-, IR-, MS-Spektren mit authentischem Material) um Fenchon (24), also vermutlich nicht umgesetztes Ausgangsprodukt und bei der Komponente 2 um 2-Methyl-4-isopropyl-cyclohexen-3-on (102) (NMR und IR-Spektren siehe Abb.:62,63). Die Komponente 3 wurde (IR- und NMR-Spektren siehe Abb.: 64, 65; MS: m/e = 284) als 1-Trifluormethansulfonyloxy-2-methylen-7,7'-dimethyl-bicyclo(2.2.1)heptan (100) identifiziert (Abb.:66).

4.2.4.2. Reduktion mit $LiAlH_4$

Wenn die für (24), (100), (102) vorgeschlagenen Strukturen tatsächlich stimmen, so sollten bei deren Reduktion die entsprechenden Alkohole Fenchol (97), 1-Hydroxy-2-methylen-7,7'-dimethyl-bicyclo(2.2.1)heptan (106) und 1-Hydroxy-2-methyl-4-isopropyl-cyclohexen-(3) (108) (Abb.:66) entstehen. Reduziert man nun ein Gemisch aus 48% (24), 4% (100) und 34% (102) (Ansatz B), so entsteht, laut Gaschromatogramm (Bedingung 8), ein Gemisch aus mehreren Komponenten [1.Peak (Komponente 1) 5%, 2.Peak (Komponente 2) 48%, 3.Peak (Komponente 3) 40%, 4.Peak (Komponente 4) 4%], neben 3% Verunreinigungen. Während die Komponenten 1, 2 und 3 säulenchromatographisch isoliert und mit Hilfe von NMR, IR und MS-Spektren und vergleichender Gaschromatographie (Bedingung 8) identifiziert werden konnten, wurde die Komponente 4 wegen ihres geringen Anteils von 4% nicht rein gefaßt.

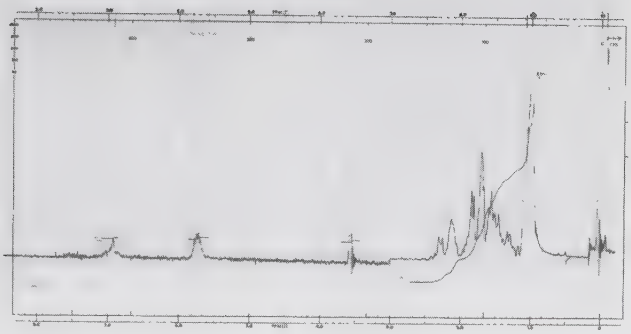


Abb.:62 NMR: 2-Methyl-4-isopropyl-cyclohexen-(3)-on (102)

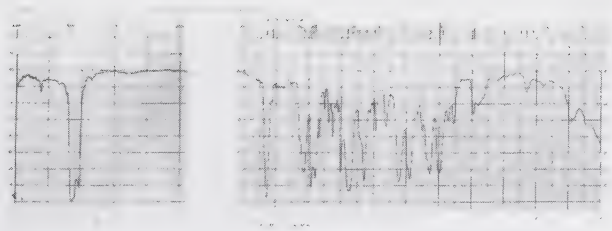


Abb.:63 IR: 2-Methyl-4-isopropyl-cyclohexen-(3)-on (102)

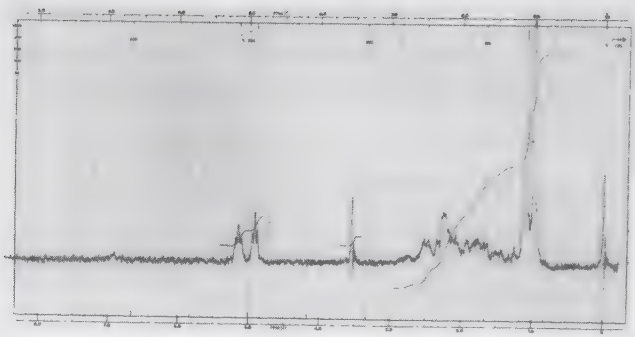


Abb.:64 NMR: 1-Trifluormethansulfonyloxy-2-methylen-7,7'-dimethyl-bicyclo(2.2.1)heptan (100)

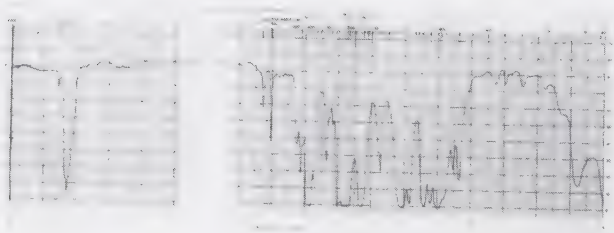


Abb.:65 IR: 1-Trifluormethansulfonyloxy-2-methylen-7,7'-dimethyl-bicyclo(2.2.1)heptan (100)

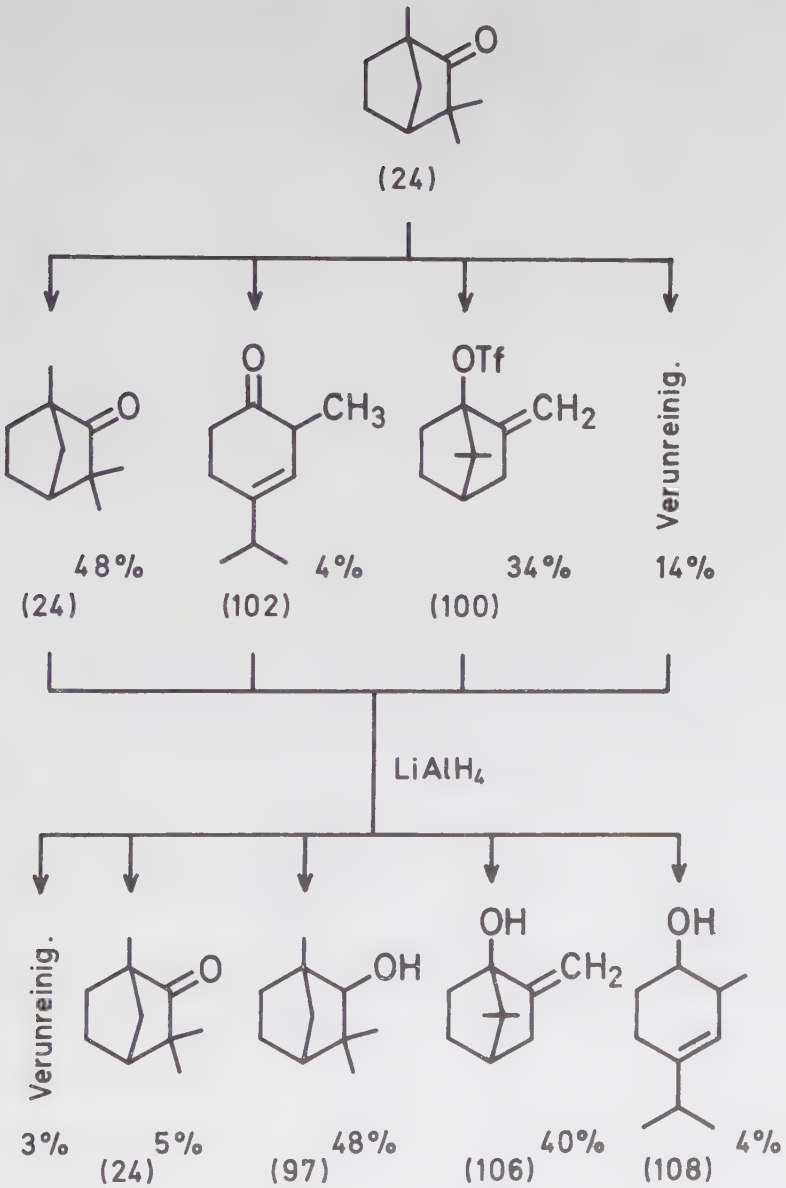

O
(24)
O
CH3
OTf
CH2
Verunreinig.
48%
4%
34%
14%
(24)
(102)
(100)
LiAlH4
Verunreinig.
O
OH
OH
CH2
3%
5%
48%
40%
4%
(24)
(97)
(106)
(108)

Abb.:66

Somit ist die Komponente 1 Fenchon (24) (identifiziert erstens durch vergleichende Gaschromatographie und zweitens durch Vergleich der NMR und IR-Spektren mit authentischem Material), das nicht vollständig reduziert wurde, die Komponente 2 Fenchol (97) (IR und NMR-Spektren sind mit denen einer Vergleichssubstanz identisch), das Reduktionsprodukt von Fenchon (24) und die Komponente 3 1-Hydroxy-2-methylen-7,7'-dimethyl-bicyclo(2.2.1)heptan (106) (IR und NMR-Spektren siehe Abb.:67,68). Bei der Komponente 4 handelt es sich vermutlich um 1-Hydroxy-2-methyl-4-isopropyl-cyclohexen-(3) (108), das nicht rein abgetrennt werden konnte (Abb.:61,66).

4.2.4.3. Zusammenfassung

Wie aus Abb.:61,66 ersichtlich ist, sind bei der Umsetzung von Fenchon (24) mit Trifluormethansulfonsäureanhydrid tatsächlich auch die theoretisch erwarteten Produkte (102) und (100) entstanden. Allerdings gab es keine Anzeichen für das Vorhandensein des Aromatisierungsproduktes (101), wie es zum Beispiel bei der Umsetzung von Campher (23) mit Trifluormethansulfonsäureanhydrid der Fall war. Obwohl man theoretisch auch mit der Bildung von (99), einem Isomeren von (100) rechnen mußte, das dann zu 1-Hydroxy-2-methyl-7,7'-dimethyl-bicyclo(2.2.1)hepten-(2) (109) reduziert werden sollte, ist dieses Produkt nicht nachgewiesen worden.

Diese Versuchsergebnisse zeigen, daß sich durchaus auch Ketone, die aus sterischen Gründen keine Enolform bilden können, mit Trifluormethansulfonsäureanhydrid unter Umlage-

rung zu Triflaten umsetzen können. Die Bildung des Triflatkations muß also nicht über die Enolform (Weg 1 Abb.:5 S. 10) laufen, sondern kann auch direkt (Weg 2, 3 Abb.: 5 S. 10) erfolgen.

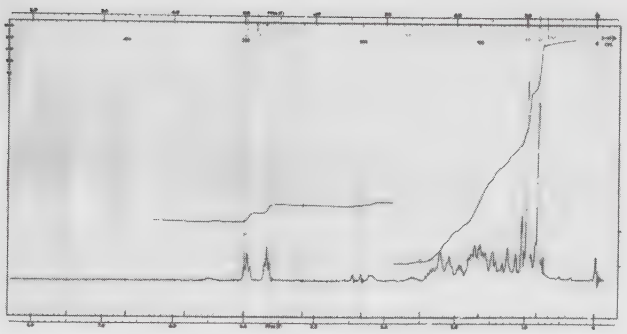


Abb.:67 NMR: 1-Hydroxy-2-methylen-7,7'-dimethyl-bicyclo-(2.2.1)heptan (106)

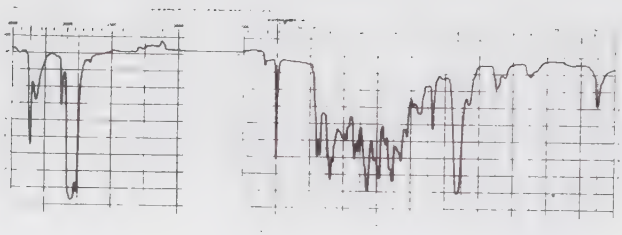


Abb.:68 IR: 1-Hydroxy-2-methylen-7,7'-dimethyl-bicyclo-(2.2.1)heptan (106)

4.3. Isofenchon (25)

4.3.1. Ausgangsverbindungen und Vergleichssubstanzen

4.3.1.1. Isofenchon (25)

Isofenchon (25) wurde freundlicherweise von Herrn Prof. H.-J. SCHNEIDER, Universität Saarbrücken, zur Verfügung gestellt.

4.3.1.2. Isofenchol (110)

Isofenchol (110) wurde durch Reduktion von Isofenchon (25) mit $LiAlH_4$ gewonnen.

4.3.2. Reinigung von Isofenchon (25)

Die Reinigung des Isofenchons (25) über das Semicarbazon war nötig geworden, da käufliches Isofenchon (25) neben Fenchon (24) auch mit den Alkoholen Isofenchol (110) und Fenchol (97) verunreinigt war. Das auf diese Weise gewonnene Produkt, das jetzt alkoholfrei war, bestand aus 67% Isofenchon (25) und 33% Fenchon (24).

4.3.3. Umsetzung von Isofenchon (25) mit Trifluormethansulfonsäure

Wie nach den vorhergehenden Versuchen schon zu erwarten war, entstand bei der Umsetzung von Isofenchon (25) mit Trifluormethansulfonsäure weder Fragmentierungsprodukte[45, 46, 47] noch Triflate. Das nicht umgesetzte Ausgangsprodukt wurde auch hier wieder isoliert. Also kann die Triflatbildung auch beim Isofenchon (25) nicht säurekatalysiert verlaufen.

4.3.4. Umsetzung von Isofenchon (111) mit Trifluormethansulfonsäureanhydrid[19]

Interessant war nun zu erfahren, welche Reaktionsprodukte sich bei der Umsetzung von Isofenchon, (25), mit Trifluormethansulfonsäureanhydrid bilden.

Wie Abb.:69 zeigt, muß theoretisch mit der Bildung der Triflate 1-Methyl-2-trifluormethansulfonyloxy-5,5'-dimethyl-bicyclo(2.2.1)hepten-(2) (111), 1-Trifluormethansulfonyloxy-2-methylen-5,5'-dimethyl-bicyclo(2.2.1)heptan (112) und 1-Trifluormethansulfonyloxy-2-methyl-5,5'-dimethyl-bicyclo(2.2.1)hepten-(2) (113) gerechnet werden. (111) würde durch Deprotonierung aus dem Triflatkation (114) entstehen. (112) und (113) würden sich durch Deprotonierung aus dem Triflatkation (115), einem Isomeren von (114), bilden. Die Reduktion dieser Triflate sollte dann zu den entsprechenden Alkoholen Isofenchol (110), 1-Hydroxy-2-methylen-5,5'-dimethyl-bicyclo(2.2.1)heptan (116) und 1-Hydroxy-2-methyl-5,5'-dimethyl-bicyclo(2.2.1)hepten-(2) (117) führen. Doch kommt bei dieser Umsetzung erschwerend hinzu, daß das Isofenchon (25) mit Fenchon (24) verunreinigt ist und man deshalb auch mit den Reaktionsprodukten von Fenchon (24) nämlich (102) und (100) rechnen muß, die dann bei der Reduktion (108) und (106) geben sollten (Abb.:70).
Die Reaktionsprodukte bestanden laut Gaschromatogramm (Bedingung 7) aus mehreren Komponenten (Tabelle 5).

Peak	1	2	3	4
Komponente	1	2	3	4
Ansatz A	0%	0%	55%	45%
Ansatz B	0%	0%	50%	50%
Ansatz C	14%	18%	35%	33%

Tabelle 5

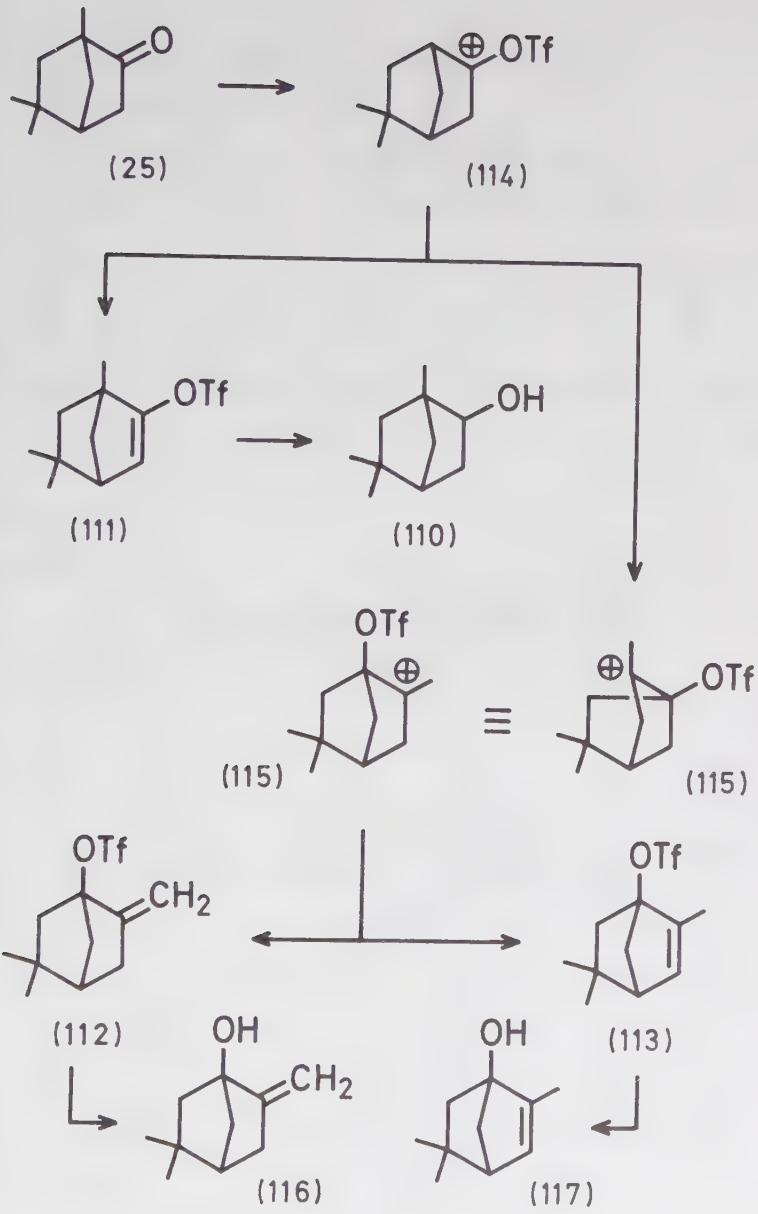
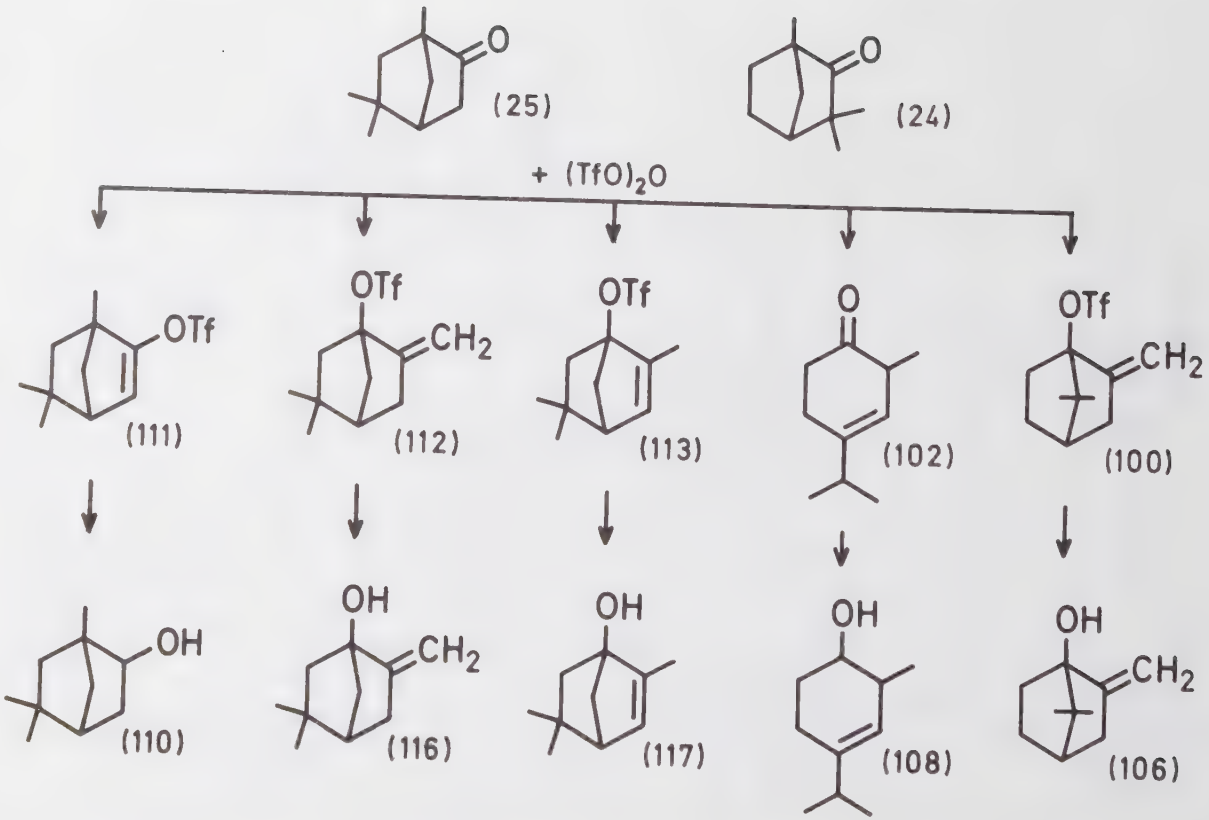

O
OTf
(25)
(114)
OTf
OH
(111)
(110)
OTf
OTf
(115)
≡
(115)
OTf
CH2
OTf
(112)
(113)
OH
CH2
OH
(116)
(117)

Abb.:69

Abb.:70


(25)
(24)
+ $(TfO)_2O$
OTf
(111)
OTf
CH_2
(112)
OTf
(113)
O
(102)
OTf
CH_2
(100)
OH
(110)
OH
CH_2
(116)
OH
(117)
OH
(108)
OH
CH_2
(106)

4.3.5. Identifizierung der Komponenten 1,2,3,4 des Ansatzes C

4.3.5.1. Trennung durch präperative Gaschromatographie

Die Komponenten 1 + 2, 3 und 4 wurden präparativ-gaschromatographisch (Bedingung 7) getrennt und aufgrund der Daten aus NMR, IR, MS, GC identifiziert.
So handelt es sich bei der Komponente 1 um Fenchon (24) und bei der Komponente 2 um Isofenchon (25); sie wurden durch vergleichende Gaschromatographie (Bedingung 7) mit authentischem Material identifiziert. Der Komponente 3 kommt die Struktur (113) zu (MS: m/e=284, NMR und IR-Spektren siehe Abb.:71,72). Die Komponente 4 setzt sich aus (112), die bei der Umsetzung von Isofenchon (25) entsteht und aus (100), die aus dem Fenchon (24) stammt, zusammen (MS: m/e= 284, NMR und IR-Spektren siehe Abb.:73,74). Ganz sicher müssen in diesem 4. Peak zwei Komponenten stecken, da sich offensichtlich auch das Fenchon (24) umgesetzt hat. Wie dieser Versuch zeigt, sind die theoretisch erwarteten Triflate (112) und (113) entstanden, doch gibt es keine Hinweise spektroskopischer Art auf Fragmentierungsprodukte wie Carvenon (81) oder Aromatisierungsprodukte wie 1-Methyl-2-trifluormethansulfonyloxy-4-isopropylbenzol (87) (Abb.:58), wie sie bei der Umsetzung von Campher (23) mit Trifluormethansulfonsäureanhydrid entstanden sind. Daß das Enoltriflat (111) nicht gefunden wurde, kann einmal daran liegen, daß es garnicht gebildet wurde, oder aber, primär zwar entstanden ist, wegen seiner geringen Beständigkeit aber bei der Aufarbeitung zum Isofenchon (25) hydrolysierte (Abb.:75).

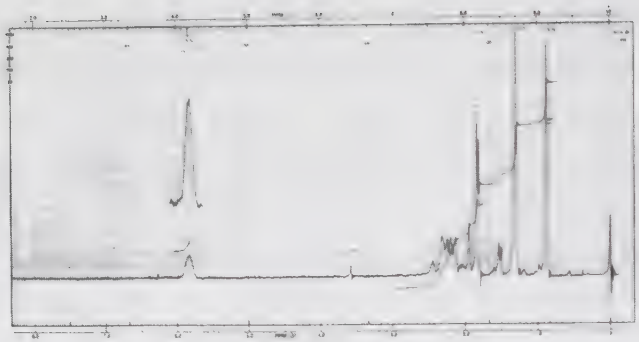


Abb.:71 NMR: 1-Trifluormethansulfonyloxy-2-methyl-5,5'-dimethyl-bicyclo(2.2.1)hepten-(2) (113)

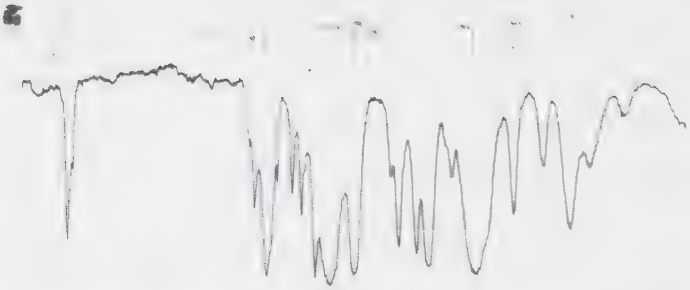


Abb.:72 IR: 1-Trifluormethansulfonyloxy-2-methyl-5,5'-dimethyl-bicyclo(2.2.1)hepten-(2) (113)

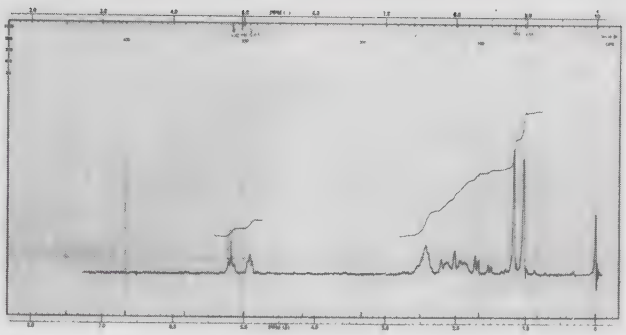


Abb.:73 NMR: Gemisch aus 1-Trifluormethansulfonyloxy-2-methylen-5,5'-dimethyl-bicyclo(2.2.1)heptan (112) und 1-Trifluormethansulfonyloxy-2-methylen-7,7'-dimethyl-bicyclo(2.2.1)heptan (100)

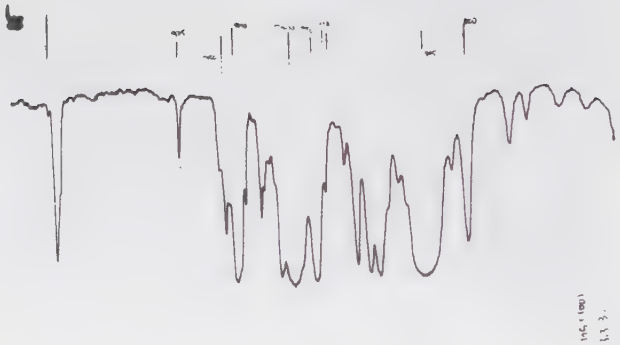
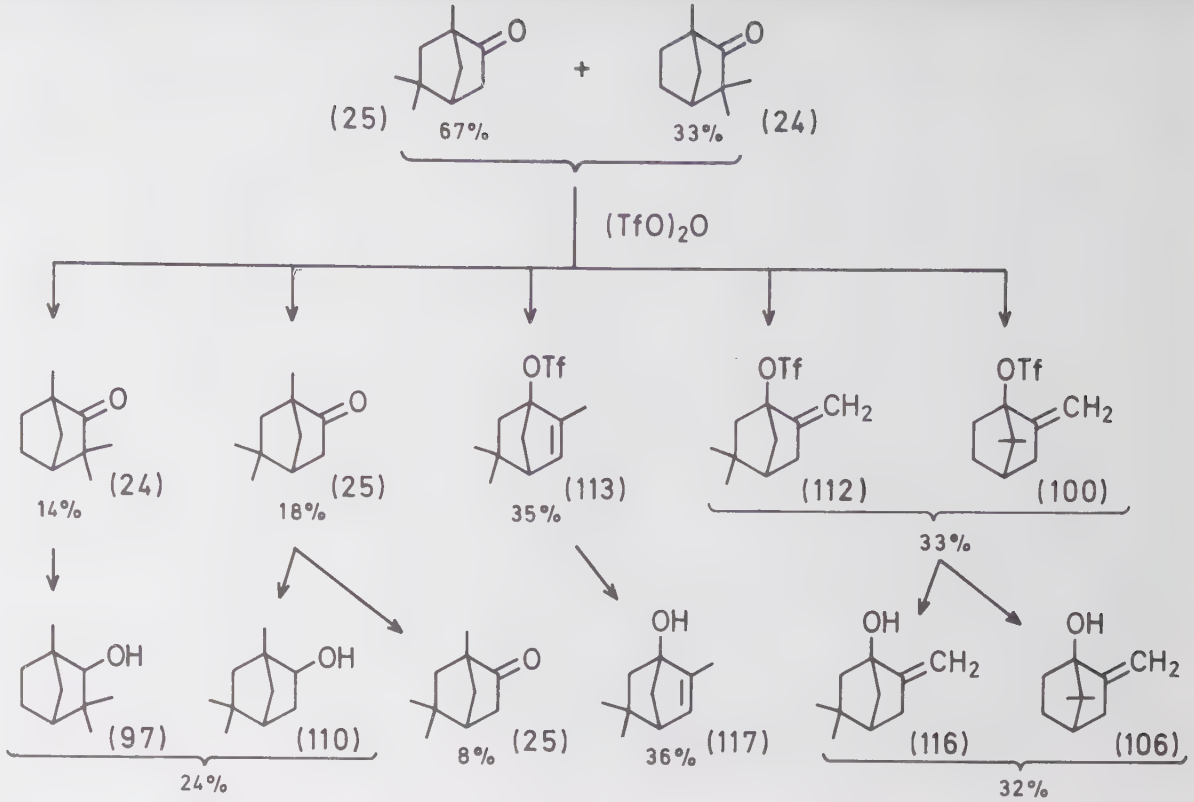


Abb.:74 IR: Gemisch aus 1-Trifluormethansulfonyloxy-2-methylen-5,5'-dimethyl-bicyclo(2.2.1)heptan (112) und 1-Trifluormethansulfonyloxy-2-methylen-7,7'-dimethyl-bicyclo(2.2.1)heptan (100)

Abb.:75


(25)
67%
+
33%
(24)
$(TfO)_2O$
(24)
14%
(25)
18%
OTf
(113)
35%
OTf
CH_2
(112)
OTf
CH_2
(100)
33%
OH
(97)
OH
(110)
24%
8%
(25)
OH
36%
(117)
OH
CH_2
(116)
OH
CH_2
(106)
32%

4.3.6. Reduktion des unter I.4.3.4. gewonnenen Gemisches mit $LiAlH_4$

Wenn es sich bei (24), (25), (113), (112), (100) tatsächlich um Verbindungen mit den vorgeschlagenen Strukturen handelt, sollten bei deren Reduktion mit $LiAlH_4$ die Alkohole Fenchol (97), Isofenchol (110), 1-Hydroxy-2-methyl-5,5'-dimethyl-bicyclo(2.2.1)hepten-(2) (117), 1-Hydroxy-2-methylen-5,5'-dimethyl-bicyclo(2.2.1)heptan (116) und 1-Hydroxy-2-methylen-7,7'-dimethyl-bicyclo(2.2.1)heptan (106) entstehen (Abb.:75). Zu diesem Zweck wurde ein Gemisch aus 14% (24), 18% (25), 35% (113) und 33% (112+100) reduziert. Wie Tabelle 6 zeigt, bestand das Reaktionsprodukt gaschromatographisch (Bedingung 6) aus mehreren Komponenten, das heißt 3 Peaks, wobei sich der Peak 2b von Peak 2a und der Peak 3b von Peak 3a als Schulter abhebt.

Peak	1	2		3	
		2a	2b	3a	3b
proz. Zusammensetz. der einz. Komponenten	8%	2a+2b 24%	2a+2b 24%	36%	32%
Reinheit der Kompon. nach der Isolierung	100%	100%	-	90%	46%
Produkt identifiziert	(25)	(97)	(110)	(117)	(118,1

Tabelle 6

Durch IR- und NMR-Spektrenvergleich mit authentischem Material wurde Komponente 1 als Isofenchon (25) was zeigt, daß das im Triflatgemisch zu 18% vorhandene Isofenchon (25) nicht vollständig reduziert wurde und Komponente 2a als Fenchol (97), das Reduktionsprodukt des im Triflatansatz zu 14% enthaltenen Fenchons (24), identifiziert. Eine Charakterisierung der Komponente 2b, die nicht rein isoliert werden konnte, als Isofenchol (110), war durch vergleichende Gaschromatographie (Bedingung 6) möglich. Bei der Komponente 3a handelt es sich um (117) (NMR und IR-Spektren siehe Abb.:76,77), das durch Reduktion von (111) entstanden ist. Die Komponente 3b, die ebenfalls nur in 46% Reinheit isoliert werden konnte und mit (117) stark verunreinigt war, dürfte ein Gemisch aus (116) und (106) sein [NMR: τ =5.09, t, 1H (=CH_2 am C-2), J = 2 Hz; τ = 5.33, t, 1H (=CH_2 am C-2), J = 2 Hz; τ = 7.5-9.33, m; IR [cm^{-1}] : 3400 (OH), 3080, 1675, 884 (=CH_2) (Abb.:75).

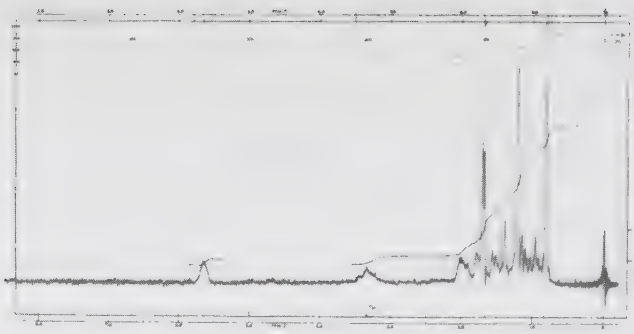


Abb.:76 NMR: 1-Hydroxy-2-methyl-5,5'-dimethyl-bicyclo-(2.2.1)hepten-(2) (117)

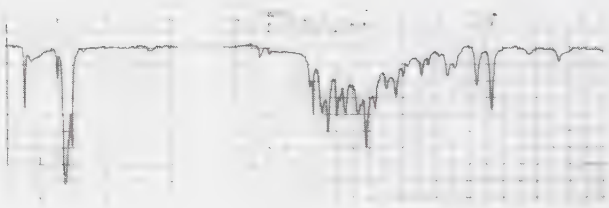


Abb.:77 IR: 1-Hydroxy-2-methyl-5,5'-dimethyl-bicyclo-(2.2.1)hepten-(2) (117)

4.4. Norcampher (26)

4.4.1. Ausgangsverbindungen und Vergleichssubstanzen

4.4.1.1. Norcampher (26)

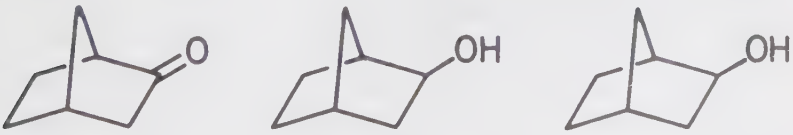
Norcampher (26) wurde von der Firma EGA-Chemie KG bezogen (Abb.:78).

4.4.1.2. Endo-Norborneol (118a) und exo-Norborneol (118b)

Proben von endo- und exo-Norborneol (118a) (118b) wurden freundlicherweise von Herrn Prof. H.-J. SCHNEIDER, Universität Saarbrücken, zur Verfügung gestellt (Abb.:78).

4.4.1.3. Reduktion von Norcampher (26) mit $LiAlH_4$

Reduziert man Norcampher (26) mit $LiAlH_4$, so entsteht ausschließlich endo-Norborneol (118a), was erstens durch vergleichende Gaschromatographie (Bedingung 10) mit (118a) und (118b) und zweitens durch IR und NMR dieser Vergleichssubstanzen ermittelt wurde (Abb.:78).



(26) Norcampher

(118a) *endo*-Norborneol

(118b) *exo*-Norborneol

Abb.:78

4.4.2. Umsetzung von Norcampher (26) mit Trifluormethansulfonsäure

Setzt man Norcampher (26) mit Trifluormethansulfonsäure um, so entstehen, wie in allen vorhergegangenen Versuchen mit (21), (11), (22), (23), (24), (25) (Abb.:8, S. 12) keine Triflate. Desgleichen konnten auch in diesem Fall keine Fragmentierungsprodukte, wie sie bei der Umsetzung von Campher (23) mit Schwefelsäure[45,46,47] entstanden sind, gefunden werden, denn nach der Aufarbeitung wurde wiederum nur das Ausgangsprodukt (26) isoliert.

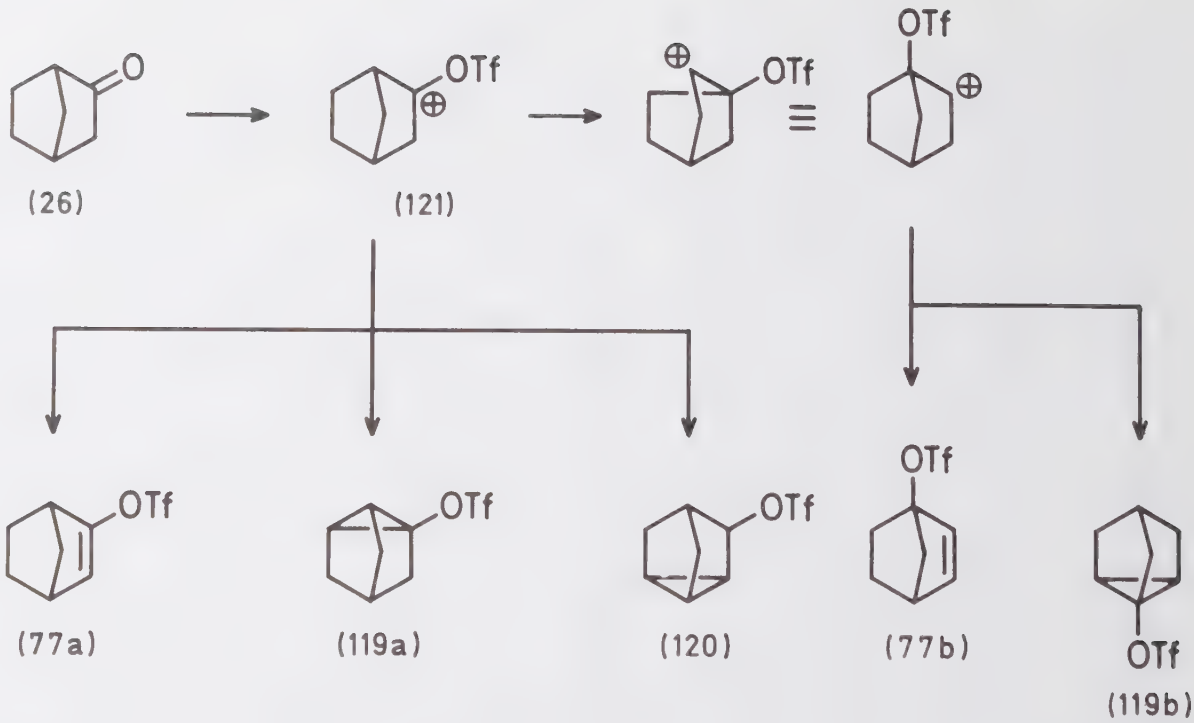
4.4.3. Umsetzung von Norcampher (26) mit Trifluormethansulfonsäureanhydrid[19]

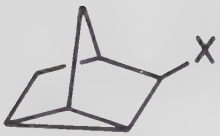
Läßt man Norcampher (26) mit Trifluormethansulfonsäureanhydrid nach der unter I.2.2.1.2. beschriebenen Weise reagieren, und untersucht nach der Aufarbeitung sowohl das Rohprodukt, als auch das Destillat spektroskopisch, so unterscheiden sich, abweichend von den vorhergegangenen Versuchen, IR und NMR erheblich. [Rohprodukt: NMR: τ =4.84-5.09, m; τ =5.9-9.5, m; IR: [cm^{-1}]: 3400 (OH), 1652, 890 (Dreiring), 1450, 1425, 1250, 1210-20, 1144, 920 (OTf); Destillat: NMR: τ =3.84-3.97, m; τ =4.37-4.51, m; τ = 6.96-8.9,m; IR: [cm^{-1}]: 3080, 1760, 1630, 1460, 1425, 1250, 1210-20, 1150, 1108, 1051, 920-890, 822, 803] .

Wie Abb.:79 zeigt, muß theoretisch mit fünf verschiedenen Triflaten, nämlich 2-Trifluormethansulfonyloxy-bicyclo-(2.2.1)hepten-(2) (77a), 2-Trifluormethansulfonyloxy-tri-

cyclo(2.2.1.$0^{2,6}$)heptan (119a) und 3-Trifluormethansulfonyloxy-tricyclo(2.2.1.$0^{2,6}$)heptan (120), die alle aus dem Triflatkation (121a) durch Deprotonierung entstehen können und 1-Trifluormethansulfonyloxy-bicyclo(2.2.1)hepten-(2) (77b) bzw. 1-Trifluormethansulfonyloxy-bicyclo-(2.2.1.$0^{2,6}$) (119b), die durch Umlagerung aus (121b) entstehen, gerechnet werden. Die Annahme, daß sich hierbei tricyclische Verbindungen wie (119) und (120) bilden, wird einmal durch die Untersuchungen von ROBERTS[48] und WINSTEIN[49] unterstützt, die z.B. zeigen konnten, daß bei Reaktionen, die beim Bicyclo(2.2.1)heptan über einen kationischen Zwischenzustand verlaufen, Derivate des Nortricyclens z.B. (122) gegenüber denen des Norbornens z.B. (123) (Abb.:80) begünstigt sind. Wertet man nun die Informationen aus, die das IR und NMR-Spektrum des Rohprodukts, das überdies kein Ausgangsprodukt enthält, liefert, so sieht man, daß zwar kein Enoltriflat der Struktur (77a) vorliegt, wie es HANACK und Mitarbeiter[44] (NMR: τ = 4.3-4.38, m; τ = 6.61-7.01, m; τ = 8.1-9.3, m) gefunden haben, da im NMR das Signal für das olefinische Proton bei τ = 4.3-4.38 fehlt, doch könnten sich durchaus Triflate mit tricyclischer Struktur, also etwa (119) und (120) (Abb.:79) gebildet haben. So liegen zum Beispiel auch die Protonen des Cyclopropanrings bei 4-Trifluormethansulfonyloxy-tricyclo(2.2.1.$0^{2,6}$) (Abb.:81) bei τ = 8.71 [50]. Im IR-Spektrum ist außer den typischen Triflatbanden eine Bande bei 890 cm^{-1} vorhanden, die für eine tricyclische Struktur spricht. Aus den IR und NMR-Spektren des Destillats, das

Abb.:79





(122)

(123)

Abb.:80

(124)

Abb.:81

gaschromatographisch aus 3 Komponenten (25% (1.Peak), 49% (2.Peak), 26% (3.Peak)) besteht, ist hingegen zu schließen, daß verschiedene olefinische Verbindungen, wie (77a) (Abb.:79), neben einem Anteil an tricyclischen Produkten vorliegen müssen. Also ist daraus zu folgern, daß sich die Struktur der Triflate während der Destillation verändert. Daß die Triflate nicht sehr beständig sind, sieht man auch an der geringen Haltbarkeit, nur über wenige Tage, selbst wenn sie bei -20° aufbewahrt werden. An dieser hohen Zersetzungs- und Polymerisationstendenz scheiterte letztlich auch jeder Versuch die Verbindungen zu trennen.

4.4.4. Identifizierung

4.4.4.1. Reduktion und Oxidation

Um die Struktur dieser Triflate dennoch aufklären zu können, lag der Gedanke nahe, durch Reduktion die entsprechenden, weitaus stabileren Alkohole, zu erhalten, um dann durch ihre Strukturaufklärung auch auf die Struktur der Triflate schließen zu können. Zu diesem Zweck wurde das Rohprodukt mit $LiAlH_4$ reduziert. Das Reaktionsprodukt besteht, laut Gaschromatogramm (Bedingung 7) aus mehreren Komponenten (30% (Komponente 1), 37% (Komponente 2), 33% (Komponente3)), die dann säulenchromatographisch getrennt wurden. Bei der Komponente 1 könnte es sich um 3-Hydroxy-tricyclo(2.2.1.$0^{2,6}$)heptan (125) [NMR und IR-Spektren siehe Abb.: 82,83; MS: m/e=110] und bei der Komponente 2 um 2-Hydroxy-tricyclo(2.2.1.$0^{2,6}$)heptan (126a) bzw. 1-Hydroxy-tricyclo(2.2.1.$0^{2,6}$)heptan (126b) [NMR und IR-Spektren siehe Abb.: 84,85; MS: m/e=110] handeln. Die Komponente 3 ist vermutlich 1-Hydroxymethyl-3-methylencyclopentan (127) [NMR und IR-Spektren siehe Abb.: 86,87; MS: m/e=112].

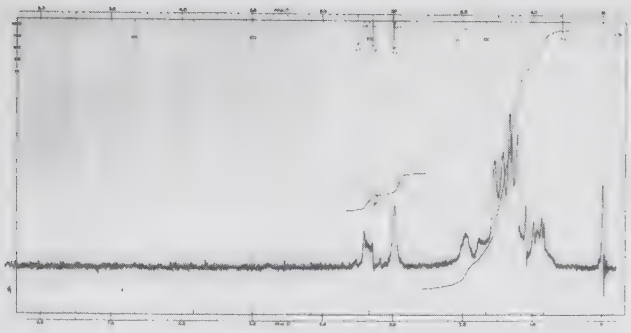


Abb.:82 NMR: 3-Hydroxy-tricyclo(2.2.1.$0^{2,6}$)heptan (125)

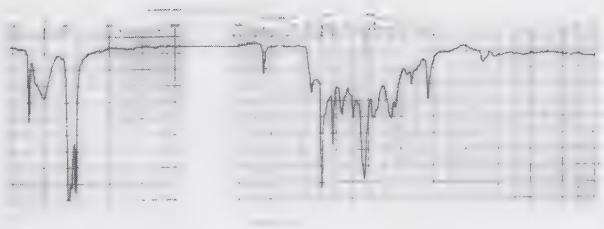


Abb.:83 IR: 3-Hydroxy-tricyclo(2.2.1$0^{2,6}$)heptan (125)

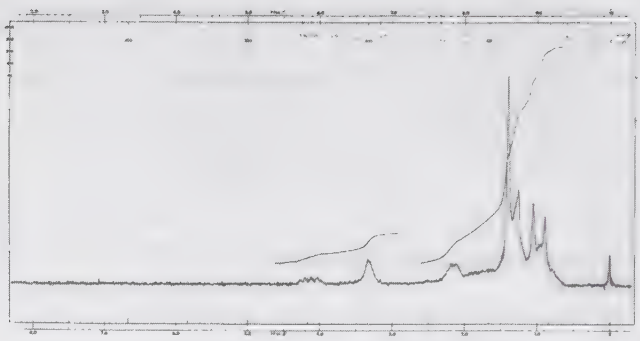


Abb.:84 NMR: 2-Hydroxy-tricyclo(2.2.1.$0^{2,6}$)heptan (126a)
bzw. 1-Hydroxy-tricyclo(2.2.1.$0^{2,6}$)heptan (126b)

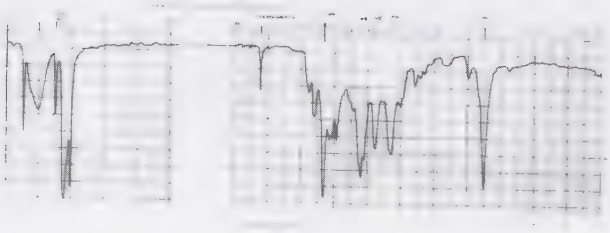


Abb.:85 IR: 2-Hydroxy-tricyclo(2.2.1.$0^{2,6}$)heptan (126a)
bzw. 1-Hydroxy-tricyclo(2.2.1.$0^{2,6}$)heptan (126b)

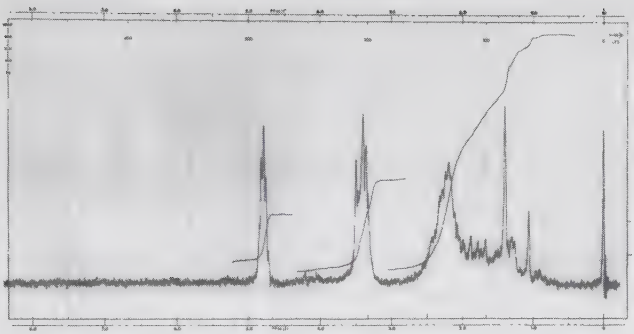


Abb.:86 NMR: 1-Hydroxymethyl-3-methylen-cyclopentan (127)

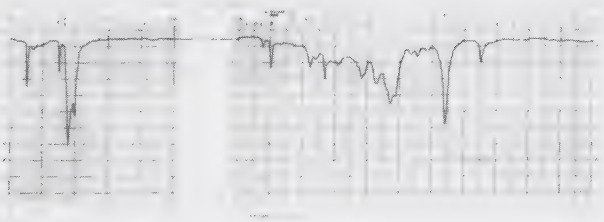
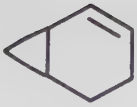
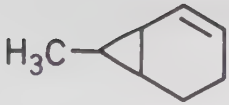


Abb.:87 IR: 1-Hydroxymethyl-3-methylen-cyclopentan (127)

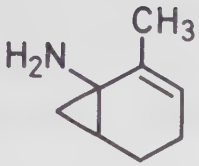
(125) kann nur aus (120) und (126a) nur aus (119a) und (126b) nur aus (119b) durch Reduktion entstanden sein. Die Verbindung (127) muß, ähnlich wie bei den Umsetzungen des Camphers (23) entstanden sein. Was die Daten der NMR-Spektren der tricyclischen Verbindungen betrifft, so stimmen sie durchaus mit den Ergebnissen überein, die Leo A. PAQUETTE[51] bei Norcaran-Derivaten, wie (128), (129), (130) und (131) gefunden hat. (Abb.:88). Die Resonanz der Protonen des Cyclopropanrings liegt dort zwischen τ = 9.0-9.4 . J.R.LACHER, J.W.POLLACK und J.D.PARK[52] beobachteten zum Beispiel eine ungewöhnlich große diamagnetische Susceptibilität des Cyclopropans, für die sie die drei Elektronen, die in einem Ring von 1.46 Å präzedieren, verantwortlich machten. WIBERG und NIST[53] deuteten die Verschiebung der Cyclopropanprotonen nach hohem Feld vermittels des Ringstromeffekts. Tatsächlich scheint, wie aus den Studien an einer großen Anzahl von Cyclopropan-Derivaten hervorgeht, die Sture FORSEN und Torbjörn NORIN[54] durchführten, die chemische Verschiebung mit dem Ringstromeffekt zusammenzuhängen. So scheint das C-4 Protonensignal des Nortricyclens (132) um 0.33 ppm höher zu liegen, als das C-4 Proton von Norbornan (133). Auch wirkt sich der charakteristische Anisotropieeffekt des Cyclopropanrings auf das C-4 Proton von Nortricyclanon (134) aus. Das C-4 Protonensignal erscheint bei τ =8.2, während das entsprechende Proton des Norcamphers (26) seine Resonanz bei τ = 7.51 hat (Abb.:89).



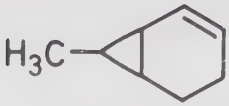
(128)



(129)



(130)

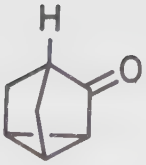


(131)

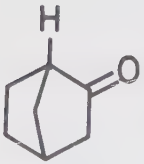
Abb.:88

(132)

(133)



(134)



(135)

Abb.:89

Oxidiert man nun das Gemisch aus (125), (126a), (126b) und (127), so entsteht ein Reaktionsgemisch aus gaschromatographisch (Bedingung 11) 3 Komponenten [5% (Komponente 1), 65% (Komponente 2), 30% (Komponente 3)], wobei der Peak 2 (Komponente 2) zusätzlich noch eine Schulter aufweist (Tabelle 7).

Produkt	(26)	(134)	(135)
Komponenten	2a	2b	3
% Zusammen- 5% setzung 5%	2a+2b 65%	2a+2b 65%	30%
angereichert zu	60%	56%	56%
verunreinigt mit	40%(134)	3%(26) 41%(135)	37%(26) 7%(134)

Tabelle 7

Da diese Komponenten säulenchromatographisch nicht isoliert, sondern in einzelnen Fraktionen nur angereichert werden konnten, gelang von den drei zu erwartenden Ketonen Norcampher (26), Nortricyclanon (134) und 1-Formyl-3-methylen-cyclopentan (135) durch vergleichende Gaschromatographie (Bedingung 11) nur die Identifizierung der Hauptkomponente des 2.Peaks, 2a, als Norcampher (26). Infrarotspektroskopische Untersuchungen der mit Komponente 2b bzw. Komponente 3 angereicherten Fraktionen lassen jedoch vermuten, daß Komponente 2b die Struktur 134 [IR cm^{-1}: 1740 (C=O)] und Komponente 3 die Struktur 135 [identifiziert durch vergleichende Gaschromatographie (Bedingung 11) mit der Komponente 1 (135) des unter I.4.4.4.2. gewonnenen Hydrolyseprodukts] besitzt. Bei der Komponente 1

handelt es sich um eine Verbindung aromatischen Charakters (NMR τ = 2.47) , die wegen ihres geringen Anteils als Verunreinigung angesehen werden kann.

Beachtet man die prozentuale Zusammensetzung, so kann man sagen, daß Norcampher (26) aus (125) und (126) entstanden sein muß. (134) ist das Oxidationsprodukt von (125) und (135) das von (127). Die Entstehung von Norcampher (26) unter diesen Bedingungen (H_2SO_4, $NaCr_2O_7$) ist damit zu erklären, daß sich sowohl (125) als auch (126) säurekatalytisch zu (26) umlagern (Abb.:90).
Werden zum Beispiel (136) (137) (138) mit Schwefelsäure oder p-Toluolsulfonsäure in Essigsäure behandelt, (Abb.:91) wird eine Ringöffnung hervorgerufen. Produktanalysen haben gezeigt, daß der Bruch des Dreirings bei Derivaten des Bicyclo(4.1.0)heptan und des Bicyclo(3.1.0)hexan hauptsächlich außerhalb des größeren Rings stattfindet, während in entsprechenden Systemen des Bicyclo(2.1.0)pentan unter diesen Bedingungen ausschließlich die Bindung aufgeht, die beiden Ringen gemeinsam ist.[55)]

4.4.4.2. Hydrolyse und Hydrierung

Hydrolisiert man hingegen das Triflatgemisch des Rohprodukts, so erhält man ein Reaktionsgemisch, das nach gaschromatographischen Untersuchungen aus zwei Komponenten besteht [(12% (Komponente 1), 88% (Komponente 2))]

Abb.:90

OTf
OTf
OTf
(120)
(119a)
(119b)
Reduktion
Hydrolyse
OH
OH
CH2OH
CH2
(125)
(126b)
(126a)
(127)
30%
37%
33%
OXIDATION
O
C
H
H
CH2
(26)
(134)
(135)
65%
30%
(26)
(135)
88%
12%
HYDRIERUNG
CH3
(26)
(139)
88%
12%

(136) (137) (138)

Abb.:91

und als 1-Formyl-3-methylen-cyclopentan (135) (Komponente 1) (NMR: τ = 0.3, m, 1H (H-C=O am C-1); τ = 5.18, t, 2H (CH_2), J = 2 Hz; τ = 7.0-9.35, m, 6H (H^2,H^4,H^5); IR [cm^{-1}]: 3080, 1670, 881 (=CH_2), 2800, 2710 (H-C=O), 1745 (C=O)) sowie durch vergleichende Gaschromatographie (Bedingung 11) als Norcampher (26) (Komponente 2) identifiziert wurden.

Stimmt die für (135) vorgeschlagene Struktur, so sollte das Gemisch aus 12% (135) und 88% (26) mit $Pd/CaCO_3$ hydriert, (139) und (26) geben. Das Ergebnis der Hydrierung entsprach genau den Erwartungen. Das Reaktionsprodukt war ein Gemisch aus gaschromatographisch zwei Komponenten (12% (Komponente 1) und 88% (Komponente 2), wobei die Komponente 2 durch vergleichende Gaschromatographie als Norcampher (26) identifiziert wurde.

Die Komponente 1 muß (139) sein, da erstens einmal der zur Bildung dieses Produkts aus (139) nötige Wasserstoff aufgenommen wurde uhd außerdem sowohl im IR (3080, 880 cm^{-1}) als auch im NMR (τ =5.18) die für eine semicyclische Doppelbindung typischen Banden bzw. Signale nicht mehr vorhanden waren. Die Abtrennung des (139) von (26) war wegen der geringen Menge nicht mehr möglich (Abb.:90).

5. Zusammenfassung

5.1. Das Bicyclo(2.2.2)octan-System

Bei der Umsetzung von 1-Methyl-4-acetoxy-bicyclo(2.2.2)-octanon-(2) (11) mit Trifluormethansulfonsäureanhydrid entsteht hauptsächlich das 1,5-Bistrifluormethansulfonyl-oxy-2-methyl-bicyclo(3.2.1)octen-(2) (34) und das 1-Trifluormethansulfonyloxy-2-methyl-5-acetoxy-bicyclo(3.2.1)-octen-(2) (12).

Reduziert man das Gemisch aus 1,5-Bistrifluormethansulfonyl-oxy-2-methyl-bicyclo(3.2.1)octen-(2) (34) und 1-Trifluor-methansulfonyloxy-2-methyl-5-acetoxy-bicyclo(3.2.1)octen-(2) (12) mit $LiAlH_4$, so entstehen die Fragmentierungsprodukte 2-Methyl-5-methylen-cyclohepten-(2)-ol (45) und 4-Methyl-5-methylen-cyclohepten-(3)-ol (44).

Oxidiert man 2-Methyl-5-methylen-cyclohepten-(2)-ol (45) mit Natriumdichromat und Schwefelsäure, so entsteht das 2-Methyl-5-methylen-cyclohepten-(2)-on (42), das mit $Pd/CaCO_3$ zu 2,5-Dimethylcycloheptanon (50) hydriert und mit Na/NH_3 zu 2-Methyl-5-methylen-cycloheptanon (51) reduziert wird. Behandelt man 4-Methyl-5-methylen-cyclohepten-(3)-ol (44) mit Natriumdichromat und Schwefelsäure, so entsteht das 1,2-Dimethyl-8-oxa-bicyclo(3.2.1)octen-(2) (54).

Bei der Umsetzung von 1-Methyl-4-hydroxy-bicyclo(2.2.2)-octanon-(2) (21) mit Trifluormethansulfonsäureanhydrid entstehen neben 1,5-Bistrifluormethansulfonyloxy-2-methyl-bicyclo(3.2.1)octen-(2) (34) in geringer Menge auch die Fragmentierungsprodukte 4,5-Dimethylcycloheptadien-(2,4)-on (39) und oder 2,5-Dimethylcycloheptadien-(2,4)-on (41) und 4,5-Dimethylcycloheptadien-(3,5)-on (40).

Weder 1-Methyl-4-acetoxy-bicyclo(2.2.2)octanon-(2) (11) noch 1-Methyl-4-hydroxy-bicyclo(2.2.2)octanon-(2) (21) setzen sich mit Trifluormethansulfonsäure zu Triflaten um.

5.2. Das Bicyclo(3.2.1)octan-System

Bei der Umsetzung von Bicyclo(3.2.1)octanon-(2) (22) mit Trifluormethansulfonsäureanhydrid entstehen die Triflate 2-Trifluormethansulfonyloxy-bicyclo(3.2.1)octen-(2) (61) und 1-Trifluormethansulfonyloxy-bicyclo(2.2.2)octen-(2) (63) bzw. 2-Trifluormethansulfonyloxy-tricyclo(3.2.1.$0^{2,7}$)-octan (66) nicht aber 1-Trifluormethansulfonyloxy-bicyclo-(3.2.1)octen-(2) (62) bzw. 1-Trifluormethansulfonyloxy-tricyclo(3.2.1.$0^{2,7}$)octan (67) und 5-Trifluormethansulfonyloxy-tricyclo(3.2.1.$0^{2,7}$)octan (68).

Reduziert man das Triflatgemisch aus 2-Trifluormethansulfonyloxy-bicyclo(3.2.1)octen-(2) (61) und 1-Trifluormethansulfonyloxy-bicyclo(2.2.2)octen-(2) (63) bzw. 2-Trifluormethansulfonyloxy-tricyclo(3.2.1.$0^{2,7}$)octan (66) mit $LiAlH_4$, so erhält man Bicyclo(3.2.1)octanol-(2) (59)

und Tricyclo(3.2.1.$0^{2,7}$)octanol-(2) (74), die mit $H_2/PdCaCO_3$ zu Bicyclo(3.2.1)octanol-(2) (59) und Bicyclo-(3.2.1)octanol-(2) (72) hydriert und mit Natriumdichromat und Schwefelsäure zu Bicyclo(3.2.1)octanon-(2) (22) oxidiert werden.

Bicyclo(3.2.1)octanon-(2) (22) setzt sich mit Trifluormethansulfonsäure nicht zu Triflaten um.

5.3. Das Bicyclo(2.2.1)heptan-System

5.3.1. Campher (23)

Wird Campher (23) mit Trifluormethansulfonsäureanhydrid umgesetzt, so entsteht ein Gemisch aus Carvenon (81), 1-Methyl-2-trifluormethansulfonyloxy-4-isopropylbenzol (87) und 1-Trifluormethansulfonyloxy-2-methylen-3,3'-dimethyl-bicyclo(2.2.1)heptan (88).

Nach der Reduktion des Gemisches aus Carvenon (81), 1-Methyl-2-trifluormethansulfonyloxy-4-isopropylbenzol (87) und 1-Trifluormethansulfonyloxy-2-methylen-3,3'-dimethyl-bicyclo(2.2.1)heptan (88) mit $LiAlH_4$ werden 1-Methyl-1-hydroxymethyl-2,2'-dimethyl-3-methylen-cyclopentan (96) und 1-Methyl-2-hydroxy-4-isopropylbenzol (Carvacrol)(86) isoliert.

5.3.2. Fenchon (24)

Setzt man Fenchon mit Trifluormethansulfonsäureanhydrid um, so entsteht ein Gemisch aus 2-Methyl-4-isopropyl-cyclohexen-(3)-on (102) und 1-Trifluormethansulfonyloxy-2-methylen-7,7'-dimethyl-bicyclo(2.2.1)heptan (100).

Reduziert man das Gemisch aus 2-Methyl-4-isopropyl-cyclohexen-(3)-on (102) und 1-Trifluormethansulfonyloxy-2-methylen-7,7'-dimethyl-bicyclo(2.2.1)heptan (100) mit $LiAlH_4$, so entsteht 2-Methyl-4-isopropyl-hexen-(3)-ol (108) und 1-Hydroxy-2-methylen-7,7'-dimethyl-bicyclo(2.2.1)heptan (106).

5.3.3. Isofenchon (25)

Da Isofenchon (25) mit Fenchon (24) verunreinigt ist, enthält das Reaktionsprodukt, das bei der Umsetzung mit Trifluormethansulfonsäureanhydrid entsteht, neben 1-Trifluormethansulfonyloxy-2-methylen-5,5'-dimethyl-bicyclo(2.2.1)-heptan (112) und 1-Trifluormethansulfonyloxy-2-methyl-5,5'-dimethyl-bicyclo(2.2.1)hepten-(2) (113), die Reaktionsprodukte des Isofenchons, auch 1-Trifluormethansulfonyloxy-2-methylen-7,7'-dimethyl-bicyclo(2.2.1)heptan (100), ein Reaktionsprodukt des Fenchons.

Reduziert man dieses Triflatgemisch mit $LiAlH_4$, so entsteht 1-Hydroxy-2-methyl-5,5'-dimethyl-bicyclo(2.2.1)-hepten-(2) (117), 1-Hydroxy-2-methylen-5,5'-dimethyl-bicyclo(2.2.1)heptan (116) und 1-Hydroxy-2-methylen-7,7'dimethyl-bicyclo(2.2.1)heptan (106).

5.3.4. Norcampher (26)

Bei der Umsetzung von Norcampher (26) mit Trifluormethansulfonsäureanhydrid entsteht ein Triflatgemisch aus 2-Trifluormethansulfonyloxy-tricyclo(2.2.1.$0^{2,6}$)heptan (119a) bzw. 1-Trifluormethansulfonyloxy-bicyclo(2.2.1.$0^{2,6}$)heptan (119b) und 3-Trifluormethansulfonyloxy-tricyclo-(2.2.1.$0^{2,6}$)heptan (120), die aber wegen ihrer Zersetzlichkeit nicht isoliert und deshalb nur indirekt identifiziert werden konnten.

Reduziert man das Triflatgemisch mit $LiAlH_4$, so entstehen 2-Hydroxy-tricyclo(2.2.1.$0^{2,6}$)heptan (126a) bzw. 1-Hydroxy-tricyclo(2.2.1.$0^{2,6}$)heptan (126b), 3-Hydroxy-tricyclo-(2.2.1.$0^{2,6}$)heptan (125) und 1-Hydroxymethyl-3-methylen-cyclopentan (127), die bei der Oxidation Norcampher (26), Nortricyclanon (134) und 1-Formyl-3-methylen-cyclopentan (135) ergeben.

Hydrolysiert man hingegen das Triflatgemisch, so entsteht Norcampher (26) und 1-Formyl-3methylen-cyclopentan (135), die nach der Hydrierung Norcampher (26) und 1-Formyl-3-methyl-cyclopentan (139) liefern.

Destilliert man aber das Rohprodukt des Triflatgemisches, so entsteht dabei ein Gemisch, das neben tricyclischen mindestens zwei verschiedene olefinische Verbindungen enthält.

5.3.5. Umsetzung von Campher (23), Fenchon (24), Isofenchon (25) und Norcampher (26) mit Trifluormethansulfonsäure

Campher, Fenchon, Isofenchon und Norcampher reagieren mit Trifluormethansulfonsäure nicht zu Triflaten.

II. Experimenteller Teil

1. Allgemeines

1.1. Kernresonanzspektren

Die NMR-Spektren wurden in einem Varian-A-60-A Spektrometer in Tetrachlorkohlenstoff bzw. Schwefelkohlenstoff aufgenommen. Bei einzelnen Alkoholen wurde vor der Messung durch Ausschütteln mit Deuteriumoxid das Proton der OH-Gruppe durch Deuterium ausgetauscht. Eine Substanz wurde in Deuteromethanol als Lösungsmittel gemessen.

1.2. Infrarotspektren

Die IR-Spektren wurden in einem Beckman IR-8 Infrarotspektrometer und einem Perkin-Elmer Infrarotspektrometer Modell 21 aufgenommen. Als Lösungsmittel dienten Tetrachlorkohlenstoff und Schwefelkohlenstoff. In einigen Fällen erfolgte die Aufnahme als Film oder in Kaliumbromid.

1.3. Massenspektren

Die Massenspektren wurden an einem AEI Massenspektrometer Typ MS 9 aufgenommen. Die kombinierte Anwendung von Gaschromatographie und Massenspektroskopie erfolgte an einem LKB 9000 Analyser Unit Gaschromatograph Mass Spektrometer.

1.4. Ultraviolett-Spektren

Die UV-Spektren wurden an einem Zeiss PMQ 4 aufgenommen.

1.5. Gaschromatographie

Die gaschromatographischen Analysen wurden mit einem F. und M. Research Chromatograph Modell 810 mit Flammenionisationsdedektor und mit einem Perkin-Elmer Fraktometer F 7 mit verschiedenen Säulen und unter verschiedenen Bedingungen, die in Tabelle 8 zusammengestellt sind, durchgeführt.

Bedingungen:

1. 2 m Polyäthylenglykol 4000, 180°, 120 ccmN_2/ Min F + M
2. 2 m Polyäthylenglykol 4000, 160°, 120 ccmN_2/ Min F + M
3. 2 m 17% Diglycerol, 130°, 70 ccmN_2/ Min F7
4. 2 m 17% Diglycerol, 140°, 70 ccmN_2/ Min F7
5. 2 m Polyäthylenglykol, 150°, 120 ccmN_2/ Min F + M
6. 2 m Polyäthylenglykol, 130°, 70 ccmN_2/ Min F7
7. 2 m Polyäthylenglykol, 140°, 120 ccmN_2/ Min F + M
8. 2 m 17% Diglycerol, 100°, 70 ccmN_2/ Min F7
9. 2 m Polyäthylenglykol, 160°, 70 ccmN_2/ Min F7
10. 2 m Polyäthylenglykol, 130°, 120 ccmN_2/ Min F + M
11. 2 m Polyäthylenglykol, 180°, 110 ccmN_2/ Min F7

Tabelle 8

1.6. Darstellung von p-Toluolsulfonsäureanhydrid[30)]

213 g (1.5 Mol) P_2O_5 und 14 g Kieselguhr werden in einem Erlenmeyerkolben gut gemischt. In einen 1 l Rundkolben gibt man dann die Hälfte dieser Mischung und eine Mischung von 7 g Asbest und 190 g (1 Mol) p-Toluolsulfonsäure-monohydrat. Die Mischung läßt man erst eine Stunde bei Zimmertemperatur stehen und erhitzt sie dann 9 Stunden auf 125°. In den ersten drei Stunden gibt man dann noch portionsweise den Rest des P_2O_5-Kieselguhr-Gemisches dazu. Während dieser neun Stunden wird die Masse von Zeit zu Zeit mit einem Metallspatel umgerührt. Das Trockenrohr wird jetzt durch einen Rückflußkühler ersetzt, 400 ml Äthylenchlorid zugegeben und einige Minuten am Rückfluß gekocht. Darauf wird der Kolben mit einem Glasstopfen verschlossen, die Lösung gut geschüttelt und der Extrakt über einen Glaswollestopfen dekantiert. Das Extrahieren und Dekantieren wird 3mal mit je 100 ml Äthylenchlorid wiederholt. Die Extrakte werden in einem 1 l Rundkolben vereint; das Lösungsmittel abdestilliert. Die letzten Lösungsmittelreste werden durch kurzzeitiges Evakuieren auf 3 Torr entfernt. Beim Abkühlen fällt eine dunkle ölige Flüssigkeit an. Ausbeute: 145 g (40%), (Schmp. Lit[30)] 80 - 124°). Das Rohprodukt wird durch Umkristallisieren gereinigt. Dazu wird es in der Mindestmenge abs. Benzols (bis 200 ml) gelöst. Nach Abkühlen auf 50° werden 300 ml abs. Äther dazugegeben. Wenn die Kristallisation des Produkts schon weit fortgeschritten ist, rührt man noch bei -5° über Nacht.

Hernach wird das Produkt bei einem Vakuum von 6 Torr unter Stickstoff abgesaugt. Lösungsmittelreste werden im Vakuum bei 3 Torr entfernt. Das p-Toluolsulfonsäureanhydrid fällt in leicht braun-grauen Prismen an. Ausbeute: 114 g (70%).

1.7. Darstellung von Trifluormethansulfonsäureanhydrid[31)]

In einem 500 ml Dreihalskolben mit Rührer und Destillationsaufsatz werden 135 g (0.9 Mol) Trifluormethansulfonsäure vorgelegt. In zehn Portionen werden unter Eiskühlung und starkem Rühren 90 g (0.63 Mol) Phosphorpentoxid zugegeben. Danach wird die Kühlung entfernt und die Mischung allmählich auf 110° in einem Ölbad aufgeheizt. Im Laufe der Zeit wird die Reaktionsmasse so zäh, daß der Rührer aufällt. Bei 80 - 83° destilliert das rohe Anhydrid in eine eisgekühlte Vorlage. Gegen Ende der Destillation wechselt man die Vorlage und legt ein leichtes Vakuum an, wobei die Vorlage jetzt auf -70° gekühlt werden muß, da das Trifluormethansulfonsäureanhydrid außerordentlich flüchtig ist. Die so erhaltene Gesamtausbeute beträgt 104 g (81%). Die erneute Destillation mit 20 g Phosphorpentoxid liefert reines Trifluormethansulfonsäureanhydrid. Ausbeute: 100 g (78%), Sdp. 81°.

1.8. Darstellung von Kalium-tert.-butylat[56)]

Da in diesen Fällen mit tert.Butanol als Lösungsmittel gearbeitet wird, genügt folgende einfache Darstellung:

Zu 400 ml tert.Butanol wird langsam unter Rühren und Rückflußkochen 4 g kleingeschnittenes Kalium zugegeben und solange gerührt, bis sich das Kalium vollständig gelöst hat.

1.9. Vergleichssubstanzen

1.9.1. Das Bicyclo(3.2.1)octan-System

Das Testgemisch für die vergleichende Gaschromatographie bestand aus
endo-Bicyclo(3.2.1)octanol-(2) (59a),
exo-Bicyclo(3.2.1)octanol-(2) (59b),
endo-Bicyclo(3.2.1)octanol-(3) (71a),
exo-Bicyclo(3.2.1)octanol-(3) (71b),
Bicyclo(2.2.2)octanol-(1) (72),
Bicyclo(2.2.2)octanol-(2) (70),
und wurde freundlicherweise von Herrn Prof. W.KRAUS zur Verfügung gestellt.

1.9.2. Das Bicyclo(2.2.1)heptan-System

1.9.2.1. Campher (23)

Bei den Umsetzungen wurde das handelsübliche Produkt verwendet.

1.9.2.2. Borneol (85a) und Isoborneol (85b)

Diese Verbindungen wurden freundlicherweise von Herrn Prof. H.-J.SCHNEIDER, Universität Saarbrücken zur Verfügung gestellt.

1.9.2.3. Carvenon (81)

IR-Daten dieser Verbindung wurden von Herrn Dr.A. THOMAS, Firmenich & Cie., Genf, freundlicherweise überlassen. IR (Film) [cm^{-1}]: 1670(C=O), 1635, 740 (C=C), 1460, 1425, 1370, 1325, 1275, 1255, 1235, 1212, 1185, 1100, 1055, 950, 922, 880, 796.

1.9.2.4. Carvacrol (86)

Ein Infrarotspektrum dieser Verbindung befindet sich in der DMS-Spektrenkartei.

1.9.2.5. Fenchon (24)

Fenchon (24) wurde freundlicherweise von Herrn Prof. H.-J.SCHNEIDER, Universität Saarbrücken zur Verfügung gestellt.

1.9.2.6. Fenchol (97)

Fenchol (97) wurde durch Reduktion von Fenchon (24) mit $LiAlH_4$ gewonnen.

1.9.2.7. Isofenchon (25)

Isofenchon (25) wurde freundlicherweise von Herrn Prof. H.-J.SCHNEIDER, Universität Saarbrücken zur Verfügung gestellt.

1.9.2.8. Isofenchol (110)

Isofenchol wurde durch Reduktion von Isofenchon (25) mit $LiAlH_4$ gewonnen.

1.9.2.9. Norcampher (26)

Norcampher wurde von der Firma EGA-Chemie KG bezogen.

1.9.2.10. Endo-Norborneol (118a) und exo-Norborneol (118b)

Proben dieser Verbindungen wurden freundlicherweise von Herrn Prof. H.-J.SCHNEIDER, Universität Saarbrücken, zur Verfügung gestellt.

2. Das Bicyclo(2.2.2)octan-System

2.1. Darstellung von 1-Methyl-4-hydroxy-bicyclo(2.2.2)-octanon-(2) (21)[32,33,34]

2.1.1. 4-Methyl-4-acetyl-pimelinodinitril(30)

In einem 2-l-Dreihalskolben mit Rührer, Innenthermometer und Tropftrichter wird zu einer heftig gerührten Lösung von 143 g Äthylmethylketon in 250 g tert.Butanol und 12 g 30proz. methanolischer Kalilauge eine Lösung von 200 g frisch destilliertem Acrylnitril in 125 g tert.Butanol innerhalb von drei Stunden bei 0 - 5° zugetropft. Man kühlt hierbei in einem Dewargefäß mit Trockeneis und Methanol. Nach ca. einer Stunde wird die Reaktionslösung gelblich - orange und das Produkt beginnt sich auszuscheiden.

Etwa zur gleichen Zeit beginnt tert.Butanol an der Wand des Dreihalskolbens auszukristallisieren. Nach beendeter Zugabe des Acrylnitrils rührt man noch zwei Stunden bei 5 - 10° und saugt das Nitril ab. Das Filtrat wird verworfen. Für die folgende Nitrilverseifung ist kein Umkristallisieren nötig. Ausbeute: 305 g (60%); Schmp. 65 - 66°.

2.1.2. 4-Methyl-4-acetyl-pimelinsäure (31)

In einem 2-l-Kolben mit Rückflußkühler erhitzt man 150 g des Nitrils in einer Lösung von 117 g Kalilauge in ca. 1 l Wasser langsam zum Sieden. Nach Abklingen der heftigen Reaktion wird nicht weniger als 12 Stunden lang unter Rückfluß gekocht. Sodann wird die Reaktionslösung mit konz. Salzsäure stark angesäuert und am Rotationsverdampfer in einem 1l-Kolben eingeengt. Die dabei auskristallisierende Pimelinsäure wird zusammen mit dem entstehenden Kaliumchlorid abgesaugt. Das Filtrat wird mit der restlichen salzsauren Pimelinsäurelösung vereint und weiter am Rotationsverdampfer eingeengt. Diesen Prozeß, Absaugen und Einengen, wiederholt man solange, bis man ca. 200 ml ölige Substanz als Filtrat übrig hat, die dann verworfen wird. Zur anschließenden Trocknung breitet man die Substanz auf einem großen Papier im Abzug aus und läßt über Nacht trocknen. Die gewünschte Dicarbonsäure erhält man durch erschöpfende Extraktion mit Aceton in einem 2l-Kolben im Soxhlet-Extraktor. Dies dauert ca. 3mal 12 Stunden. Aus der erhaltenen gelblichen Acetonlösung destilliert man das Aceton solange ab, bis nur noch eine gelblich ölige Substanz zurückbleibt, die

man in eine große Porzellanschale gießt. Nach dem Erkalten läßt sich die steinharte Dicarbonsäure leicht zerkleinern. Man trocknet sie abschließend solange am Rotationsverdampfer, bis sie nicht mehr nach Aceton riecht. Für die Weiterverarbeitung ist normalerweise kein Umkristallisieren nötig. Sollte die Substanz aber dunkelgelb aussehen, so muß unbedingt aus Aceton oder Äthylendichlorid umkristallisiert werden. Ausbeute: 135 g (75%); Schmp. 125 - 127°.

2.1.3. 4-Methyl-4-acetyl-cyclohexanon (32)

200 g 4-Methyl-4-acetyl-pimelinsäure werden in einem 1l-Kolben bei 80° 12 Stunden lang in 600 ml Acetanhydrid vollständig gelöst. Dann erhitzt man langsam im Lauf von 24 Stunden auf 200° und destilliert gleichzeitig die gebildete Essigsäure sowie das überschüssige Acetanhydrid über eine Füllkörperkolonne von 40 cm Länge, die mit einem Claisen-Aufsatz und einem Kühlfinger versehen ist, ab. Der Rückstand wird aus einem 250 ml Zweihalskolben mit Innenthermometer und einfachem Destillationsaufsatz im Luftbad bei 170 Torr destilliert, wobei zunächst Essigsäureanhydrid bei 100 - 120°, dann das gewünschte Keton bei 140 - 200° als gelbliches Reaktionsprodukt unter starker CO_2-Entwicklung übergeht. Erst gegen Ende der Pyrolyse erhöht man das Vakuum auf 20 Torr. Nach erneuter Destillation erhält man fast farbloses 4-Methyl-4-acetyl-cyclohexanon, das für die anschließende Reaktion rein genug ist.
Ausbeute: 64 g (58%); $Sdp._{12}$ 133 - 134°.

2.1.4. 1-Methyl-4-hydroxy-bicyclo(2.2.2)octanon-(2) (21)

60 g des erhaltenen Ketons (32) erhitzt man mit 48 g Kalilauge in 600 ml Wasser sechs Stunden lang unter Rückfluß zum Sieden. Nach dem Abkühlen extrahiert man das Reaktionsprodukt mit einem Kutscher-Steudel-Perforator 12 Stunden lang, trocknet über Natriumsulfat und destilliert in einen Schwertkolben.

Ausbeute: 50 g (83%); Schmp. 60° $Sdp._{12}$ 138 - 140°

NMR(CCl_4): τ = 6.36, s, 1 H (OH am C-4); τ = 7.61-7.75, m, 2 H (H^3); τ = 7.95-8.80, m, 8H (H^5,H^6,H^7,H^8); τ = 9.09, s, 3 H (CH_3 am C-1).

IR (CS_2) $\left[cm^{-1}\right]$: 3600 (OH); 1720 (C=O).

2.2. Darstellung von 1-Methyl-4-acetoxy-bicyclo(2.2.2)-octanon-(2) (11)[35]

Zu 4 g 1-Methyl-4-hydroxy-bicyclo(2.2.2)octanon-(2) (21) in 30 ml Acetanhydrid, gibt man 0.4 ml BF_3-Diäthylätherat. Die Reaktionsmischung läßt man über Nacht bei Zimmertemperatur stehen. Sodann gibt man Eis und vorsichtig unter Rühren Natriumcarbonat bis zur Neutralisation dazu. Man extrahiert mit Äther, wäscht mit Wasser und trocknet über Natriumsulfat. Nach Entfernung des Lösungsmittels destilliert man das noch verbliebene Acetanhydrid ab und reinigt das erhaltene Rohprodukt durch Säulenchromatographie (l = 48 cm, Ø = 2,8 cm) an Al_2O_3.

Als Elutionsmittel verwendet man Petroläther 30-50 : Äther (5:1).

Ausbeute: 4,2 g (84%); Schmp. 44 - 45°.

NMR (CCl_4): τ = 7.23-7.32, s, 2 H (H^3); τ =7.68-8.60, m, 8 H (H^5,H^6,H^7,H^8); τ = 8.05, s, 3 H ($OCOCH_3$ am C-4); τ = 9.09, s, 3 H (CH_3 am C-1).

IR (CS_2) [cm^{-1}] : 1720 (C=O).

2.3. Umsetzung von 1-Methyl-4-acetoxy-bicyclo(2.2.2)-octanon-(2) (11) mit p-Toluolsulfonsäuranhydrid (27)

2.3.1. 2,3 g p-Toluolsulfonsäureanhydrid werden in 10 ml Methylen-chlorid gelöst und bei -30° gerührt. Tropfenweise gibt man 0,4 g Pyridin dazu und rührt zehn Minuten. Danach gibt man langsam 1 g 1-Methyl-4-acetoxy-bicyclo(2.2.2)-octanon-(2) (11) dazu und rührt weitere 30 Minuten[19]. Man gibt Eiswasser dazu, extrahiert 3mal mit Äther und wäscht solange mit einer gesättigten wässrigen Natrium-bicarbonatlösung, bis die Lösung neutral ist. Die vereinigten Ätherauszüge werden über Natriumsulfat getrocknet. Nach dem Abdestillieren des Lösungsmittels blieb lediglich ein polymerer Rückstand, der sich nicht destillieren ließ.

2.3.2. In einen 250 ml-Dreihalskolben mit Rückflußkühler und Calciumchloridrohr werden 1 g 1-Methyl-4-acetoxy-bicyclo(2.2.2)octanon-(2) (11) mit 14 g Dimethylformamid und 3 g p-Toluolsulfonsäureanhydrid 2 Stunden im Ölbad auf 130°

erhitzt. Nach dem Abkühlen läßt man noch 24 Stunden im Kühlschrank stehen und gießt dann das Reaktionsgemisch auf Eiswasser. Man extrahiert 3mal mit Äther, neutralisiert die entstandene p-Toluolsulfonsäure durch mehrfaches Waschen der Ätherphasen mit einer gesättigten wässrigen Natriumhydrogencarbonatlösung und trocknet über Natriumsulfat. Nach dem Abdestillieren des Lösungsmittels blieb lediglich ein polymerer Rückstand, der sich nicht destillieren ließ[18].

2.3.3. Zu 6 g p-Toluolsulfonsäureanhydrid, gelöst in 30 ml Methylen-chlorid, werden bei -30°, 1,2 g Pyridin zugetropft und 10 Minuten gerührt. Danach gibt man langsam 3 g 1-Methyl-4-acetoxy-bicyclo(2.2.2)octanon-(2) (11) dazu und rührt 5 Tage. Zum Reaktionsgemisch werden dann nochmals 6 g p-Toluolsulfonsäureanhydrid, gelöst in 30 ml Methylenchlorid, zugetropft und weitere 5 Tage gerührt. Man gibt Eiswasser dazu, extrahiert 3mal mit Äther und wäscht solange mit einer gesättigten Natriumbicarbonatlösung, bis die Lösung neutral ist. Die vereinigten Ätherauszüge werden über Natriumsulfat getrocknet. Auch hier erwies sich der nach dem Entfernen des Lösungsmittels verbliebene polymere Rückstand als nicht destillierbar.

2.3.4. Zu 6 g p-Toluolsulfonsäureanhydrid, gelöst in 30 ml Methylenchlorid, werden bei -30°, 1,2 g Pyridin zugetropft und 10 Minuten gerührt. Danach gibt man langsam 3 g 1-Methyl-4-acetoxy-bicyclo(2.2.2)octanon-(2) (11) und 0.5 g Phosphorpentoxid dazu und rührt 5 Tage. Hernach

werden dann nochmals 6 g p-Toluolsulfonsäureanhydrid, gelöst in 30 ml Methylenchlorid, zugetropft und weiter 5 Tage gerührt. Zurück bleibt nach der Aufarbeitung ein nicht destillierbares Polymerisat.

2.4. Umsetzung von 1-Methyl-4-acetoxy-bicyclo(2.2.2)-octanon-(2) (11) mit Trifluormethansulfonsäureanhydrid (28) in Lösungsmittel[19].

2.4.1. Zu einer Suspension von 6 g 1-Methyl-4-acetoxy-bicyclo(2.2.2)octanon-(2) (8), 40 ml absol.Methylenchlorid, 6 g fein pulverisiertem, wasserfreiem Natriumcarbonat und 0,5 g Phosphorpentoxid, die auf -70° abgekühlt ist, tropft man unter Stickstoff innerhalb einer halben Stunde eine Lösung von 10 g Trifluormethansulfonsäureanhydrid in 40 ml absol.Methylenchlorid. Nach Beendigung der Zugabe erwärmt man auf Raumtemperatur und rührt 5 Tage. Dann kühlt man wiederum auf -70° ab und tropft eine Lösung von 8 g Trifluormethansulfonsäureanhydrid in 40 ml absol.Methylenchlorid unter nochmaliger Zugabe von 0.5 g Phosphorpentoxid. Nachdem man weitere 5 Tage bei Raumtemperatur gerührt hat, gießt man die Mischung auf 600 ml wäßrige gesättigte Sodalösung, die mit 150 ml Äther überschichtet ist. Die wäßrige Lösung wird noch 3mal mit Äther extrahiert, mit Wasser neutral gewaschen und über Natriumsulfat getrocknet. Nach dem Entfernen des Lösungsmittels am Rotationsverdampfer wird zweimal im Hochvakuum destilliert. Das Destillat

besteht aus einem Gemisch von 1-Methyl-4-acetoxy-bicyclo-(2.2.2)octanon-(2) (11), 1-Methyl-2-trifluormethansulfonyloxy-4-acetoxy-bicyclo(2.2.2)octen-(2) (10) und 1-Methyl-2,4-bistrifluormethansulfonyloxy-bicyclo(2.2.2)octen-(2) (33), 1-Trifluormethansulfonyloxy-2-methyl-5-acetoxy-bicyclo(3.2.1)octen-(2) (12) und 1,5-Bistrifluormethansulfonyloxy-2-methyl-bicyclo(3.2.1)octen-(2) (34). Die Zusammensetzung des Reaktionsprodukts (Ansatz A) ist in Tabelle 1, S. 18, zusammengestellt.

Ausbeute: 2 g (Ansatz A); $Sdp._{0.25}$ 83-85°

NMR (CCl_4): τ = 3.78, ; τ = 4.46-4.72, m; τ = 7.16-9.15, m.

IR [cm^{-1}] : 3020, 1650, 1700 (C=C); 1750 (C=O); 1440, 1210-20, 1140, 1110, 850 (OTf).

2.4.2. 6 g 1-Methyl-4-acetoxy-bicyclo(2.2.2)octanon-(2) (8) werden nach der unter II.2.4.1. beschriebenen Methode mit Trifluormethansulfonsäureanhydrid umgesetzt, nur ohne Zusatz von Phosphorpentoxid. Das Destillat besteht aus einem Gemisch von 1-Methyl-4-acetoxy-bicyclo(2.2.2)octanon-(2) (11), 1-Methyl-2-trifluormethansulfonyloxy-4-acetoxy-bicyclo(2.2.2)-octen-(2) (10) und 1-Methyl-2,4-bistrifluormethansulfonyloxy-bicyclo(2.2.2)octen-(2) (33), 1-Trifluormethansulfonyloxy-2-methyl-5-acetoxy-bicyclo(3.2.1)octen-(2) (12) und 1,5-Bistrifluormethansulfonyloxy-2-methyl-bicyclo(3.2.1)octen-(2) (34). Die Zusammensetzung des Reaktionsprodukts (Ansatz B) ist in Tabelle 1, S. 18, zusammengestellt.

Ausbeute: 2.2 g (Ansatz B); Sdp. $_{0.25}$ 83-85°
NMR (CCl_4): τ = 3.79, ; τ = 4.5-4.76, m; τ = 7.16-9.15, m.
IR [cm^{-1}] : 1700, 1600, 887, 875 (C=C); 1440, 1210-20, 1140, 1110, 850 (OTf).

2.4.3. 6 g 1-Methyl-4-acetoxy-bicyclo(2.2.2)octanon-(2) (8) werden nach der unter II.2.4.1. beschriebenen Methode mit Trifluormethansulfonsäureanhydrid versetzt. Als Variante der Vorschrift wird das Reaktionsgemisch mit getrocknetem Stickstoff gespült und bei 60° gerührt. Das Destillat besteht aus einem Gemisch von 1-Methyl-4-acetoxy-bicyclo-(2.2.2)octanon-(2) (11), 1-Methyl-2-trifluormethansulfonyloxy-4-acetoxy-bicyclo(2.2.2)octen-(2) (10) und 1-Methyl-2,4-bistrifluormethansulfonyloxy-bicyclo(2.2.2)octen-(2) (33), 1-Trifluormethansulfonyloxy-2-methyl-5-acetoxy-bicyclo(3.2.1)octen-(2) (12) und 1,5-Bistrifluormethansulfonyloxy-2-methyl-bicyclo(3.2.1)octen-(2) (34). Die Zusammensetzung des Reaktionsprodukts (Ansatz C) ist in Tabelle 1, S. 18, zusammengestellt.
Ausbeute: 2.0 g (Ansatz C); Sdp. $_{0.25}$ 83-85°
NMR (CCl_4): τ = 3.8, ; τ = 4.49-4.72, m; τ = 7.16-9.15, m.
IR [cm^{-1}] : 3020, 1650, 1700 (C=C); 1750, 1440, 1210-20, 1140, 1110, 850 (OTf).

2.5. Umsetzung von 1-Methyl-4-acetoxy-bicyclo(2.2.2)-octanon-(2) (11) mit Trifluormethansulfonsäure-anhydrid ohne Lösungsmittel[19)]

Zu 6 g 1-Methyl-4-acetoxy-bicyclo(2.2.2)octanon-(2) werden bei -70° 24 g Trifluormethansulfonsäureanhydrid zugetropft. Man erwärmt langsam auf Zimmertemperatur und läßt die Reaktionsmischung dann weitere 72 Stunden bei 0° reagieren. Danach gießt man die Mischung auf 600 ml wäßrige gesättigte Sodalösung, die mit 150 ml Äther überschichtet ist. Die wäßrige Lösung wird noch fünfmal mit Äther extrahiert, mit Wasser neutral gewaschen und über Natriumsulfat getrocknet. Nach dem Entfernen des Lösungsmittels am Rotationsverdampfer wird im Hochvakuum destilliert. Dieser Ansatz wurde mehrmals durchgeführt. Das Destillat bestand aus einem Gemisch von 1-Methyl-4-acetoxy-bicyclo(2.2.2)-octanon-(2) (11), 1-Methyl-2-trifluormethansulfonyloxy-4-acetoxy-bicyclo(2.2.2)octen-(2) (10) und 1-Methyl-2,4-bistrifluormethansulfonyloxy-bicyclo(2.2.2)octen-(2) (33), 1-Trifluormethansulfonyloxy-2-methyl-5-acetoxy-bicyclo-(3.2.1)octen-(2) (12) und 1,5-Bistrifluormethansulfonyloxy-2-methyl-bicyclo(3.2.1)octen-(2) (34). Die Zusammensetzung der Reaktionsprodukte in den Ansätzen A-I ist in Tabelle 2, S. 19, zusammengestellt. Die Ausbeuten liegen zwischen 6.5-7.5 g.

Ansatz I:

Ausbeute: 7g; Sdp. $_{0.25}$ 83-85°

NMR (CCl_4): τ = 4.46-4.72, m, 1H (H^3); τ = 7.02-7.05, m, 2H (H^2); τ = 7.05-8.22, m, 6H (H^6, H^7, H^8); τ = 8.02, s, 3H ($OCOCH_3$); τ = 8.12, d, 3H (CH_3 am C-4), ^4J = 2 Hz, τ = 8.12, d, 3H (CH_3 am C-4) J = 2 Hz.

IR [cm^{-1}]: = 3020, 1660 (C=C); 1440, 1210-20, 1140, 1110, 908, 845 (OTf).

Ansatz G:

Ausbeute: 7,5 g; Sdp.$_{0.25}$ 83-85°

NMR (CCl_4): τ = 3.78, s, 1H (H^3); τ = 4.46-4.72, m, 1H (H^3); τ = 7.06-8.22, m, 8H (H^2, H^6, H^7, H^8); CH_3-C= liegt im Multiplett der Ringprotonen; τ = 8.03, s, 3H ($OCOCH_3$); τ = 9.1, s, 3H (CH_3 am C-1).

IR [cm^{-1}] : 3020, 1650, 1700 (C=C); 1750 (C=O); 1440, 1210-20, 1140, 1110, 910, 848 (OTf).

2.6. Umsetzung von 1-Methyl-4-acetoxy-bicyclo(2.2.2)-octanon-(2) (11) mit Trifluormethansulfonsäure

Zu 6 g 1-Methyl-4-acetoxy-bicyclo(2.2.2)octanon-(2) (8) werden bei -70° 25 g Trifluormethansulfonsäure zugetropft. Man erwärmt langsam auf Zimmertemperatur und läßt die Reaktionsmischung dann weitere 72 Stunden bei 0° im Kühlschrank reagieren. Danach gießt man die Mischung auf 600 ml

wäßrige gesättigte Sodalösung, die mit 150 ml Äther überschichtet ist. Die wäßrige Lösung wird noch fünfmal mit Äther extrahiert, mit Wasser neutral gewaschen und über Natriumsulfat getrocknet. Nach Abdestillation des Lösungsmittels über eine Vigreux-Kolonne bleibt nur 1-Methyl-4-acetoxy-bicyclo(2.2.2)octanon-(2) (11) als Rückstand.

2.7. Umsetzung von 1-Methyl-4-hydroxy-bicyclo(2.2.2)octanon-(2) (21) mit Trifluormethansulfonsäureanhydrid[19)]

2.7.1. 6 g 1-Methyl-4-hydroxy-bicyclo(2.2.2)octanon-(2) werden nach der unter II.2.5. beschriebenen Methode mit 24 g Trifluormethansulfonsäureanhydrid umgesetzt und aufgearbeitet. Nach der Destillation erhält man das 1,5-Bistrifluormethansulfonyloxy-2-methyl-bicyclo(3.2.1)octen-(2) (34). Gaschromatographische Analyse (Bedingung 1): 1 Peak (100%).

Ausbeute: 2.3 g (16,4%); $Sdp._{0.5}$ 96°

NMR (CCl_4): τ = 4.46-4.72, m, 1H (H^3); τ = 7.06-8.83, m; 8H (H^2, H^6, H^7, H^8); τ = 8.12, d, 3H (CH_3-C= am C-4) ^4J= 2 Hz.

IR [cm^{-1}] : 3020, 1650, 765 (C=C); 1440, 1210-20, 1140, 1110, 900, 850 (OTf).

2.7.2. 6 g 1-Methyl-4-hydroxy-bicyclo(2.2.2)octanon-(2) werden mit 24 g Trifluormethansulfonsäureanhydrid nach der unter II.2.5. beschriebenen Methode umgesetzt. Das Rohpro-

dukt, das aus einem Gemisch von 1,5-Bistrifluormethansulfonyloxy-2-methyl-bicyclo(3.2.1)octen-(2) (34), 4,5-Dimethylcycloheptadien-(2,4)-on (39) und 2,5-Dimethylcycloheptadien(2,4)-on (41) oder 4,5-Dimethylcycloheptadien-(3,5)-on (40) besteht, wird dann säulenchromatographisch an Kieselgel (0,05-0,2 mm; 70-325 mesh ASTM; Merck; l=40cm; Ø = 3 cm; Elutionsmittel: Petroläther 30-50: Essigester (9 : 1) gereinigt. Die Verbindung (31 od. 33) konnte lediglich in einer Fraktion vom Gemisch abgetrennt werden.

Spektren:

Gemisch: NMR (CCl_4): τ = 3.66, τ = 4.15, AB-Quartett, J = 14 Hz; τ = 4.4, t, J = 6 Hz; τ = 4.46-4.72, m; τ = 7.03-8.6, m.

IR $[cm^{-1}]$: 1675, 1660, 810, 765 (C=C); 1740 (C=O); 1440, 1210-20, 1140, 1110, 900, 850 (OTf).

Verb. (39 od. 41): NMR (CCl_4): τ = 3.66, τ = 4.15, AB-Quartett, 2H (H^2, H^3 bzw. H^3, H^4), J = 14 Hz; τ = 7.55-7.68, m, 4 H (H^6, H^7); τ = 8.1, d, 6H (CH_3 am C-4 und C-5 bzw. C-2 und C-5), J = 7 Hz.

IR $[cm^{-1}]$: 1720 (C=O); 1670, 797 (C=C); 1440, 1410.

2.8. Umsetzung von 1-Methyl-4-hydroxy-bicyclo(2.2.2)-octanon-(2) (21) mit Trifluormethansulfonsäure

Die Umsetzung von 6 g 1-Methyl-4-hydroxy-bicyclo(2.2.2)-octanon-(2) (21) mit 25 g Trifluormethansulfonsäure und die anschließende Aufarbeitung erfolgt nach der unter

II.2.6. beschriebenen Methode. Nach der Abdestillation des Lösungsmittels über eine Vigreux-Kolonne bleibt nur 1-Methyl-4-hydroxy-bicyclo(2.2.2)octanon-(2) (21) als Rückstand.

2.9. Fragmentierung der Triflate mit Kalium-tert.-butylat[27)]

Je 6 g des unter II.2.4., II.2.5. und II.2.7. gewonnenen Triflatgemisches tropft man unter Stickstoff zu einer Lösung von 2.0 g Kalium in 200 ml absol.tert.Butanol und rührt 48 Stunden bei 60°, wobei zusätzlich noch unter völligem Lichtausschluß gearbeitet wird. Anschließend gießt man auf Eiswasser, extrahiert mit Äther und wäscht die organische Phase mit Wasser aus, bis sie frei von tert.Butanol ist. Nach dem Trocknen über Natriumsulfat destilliert man das Lösungsmittel ab. Der Rückstand erwies sich als ein nicht destillierbares Polymer.

2.10. Fragmentierung der unter II.2.5. gewonnenen Triflate mit $LiAlH_4$[57)]

In einem 2-l-Dreihalskolben mit Rührer, Rückflußkühler, Calciumchloridrohr und Tropftrichter, legt man 7.5 g (0,2 Mol) $LiAlH_4$ in 200 ml absol. Äther vor und tropft unter ständigem Rühren 6.5 g (0.02 Mol) des unter II.2.5 gewonnenen Triflatgemisches in 100 ml absol. Äther dazu. Nach Beendigung des Zutropfens läßt man noch 15 Stunden bei Zimmertemperatur rühren. Dann kühlt man in Eiswasser und zersetzt unter Rühren mit Eiswasser. Der Niederschlag

wird mit 10proz. Schwefelsäure aufgelöst und das Produkt mehrmals mit Äther extrahiert. Man neutralisiert mit gesättigter wäßriger Natriumchloridlösung, trocknet über Natriumsulfat und entfernt das Lösungsmittel über eine Vigreux-Kolonne.

Ausbeute: 2.0 g, gaschromatographische Analyse (Bedingung 2) 15% = nicht identifiziert, 30% = 2-Methyl-5-methylen-cyclohepten-(2)-ol (45), 55% = 4-Methyl-5-methylen-cyclohepten-(3)-ol (44).

Durch Säulenchromatographie an Kieselgel (0.05-0,2 mm; 70-325 mesh ASTM; Merck; l=55 cm, ø 2.8 cm; Elutionsmittel: Äther) konnte dann aus 6 g Gemisch 0.9 g (50%) (45) und 1.2 g (36%) (44) abgetrennt werden.

Spektren:

2-Methyl-5-methylen-cyclohepten-(2)-ol (45)

NMR (CCl_4): τ = 4.52, Multiplett eines Tripletts, 1H (H^3), J = 6 Hz; τ = 5.33-5.44, m, 2H (=CH_2 am C-5); τ = 5.75, Multiplett eines Tripletts, 1H (H^1), J = 6 Hz; τ = 6.55-6.65, m, (OH am C-1); τ = 7.12-7.33, m, 2H (H^4); τ = 7.33-8.33, m, 4H (H^6, H^7); τ = 8.20-8.31, m, 3H (CH_3 am C-2), J = 1 Hz.

IR [cm^{-1}] : 3400, 1032 (OH); 3080, 885 (=CH_2); 3010, 1640 (C=C).

UV (CH_3OH): λ_{max} = 230 nm (ε = 2500,000)

MS : m/e = 138

4-Methyl-5-methylen-cyclohepten-(3)-ol (44)

NMR (CCl_4): τ = 4.49, Multiplett eines Tripletts, 1 H (H^3), J = 6 Hz; τ = 5.05-5.16, m, 2 H ($=CH_2$ am C-5); τ = 5.9-6.7, m, 1 H (H^1); τ = 6.50-6.58, m, 1 H (OH am C-1); τ = 8.18, d, 3 H (CH_3 am C-4), J = 1 Hz; τ = 7.16-8.98, m, 6 H (H^2, H^6, H^7).

IR [cm^{-1}] : 3400, 1038 (OH); 3080, 889 ($=CH_2$); 1650, 1600 (C=C).

UV (CH_3OH) : λ_{max} = 230 nm (ε = 5384,615)

MS : m/e = 138

2.10.1. Oxidation der Alkohole (45) und (44)[58]

In einem 100 ml Dreihalskolben mit Rührer, Rückflußkühler und Tropftrichter legt man 0.8 g (44) bzw. (45) in 20 ml Äther vor und tropft langsam unter Eiskühlung 1 g Natriumdichromat und 5 ml Schwefelsäure in 20 ml Wasser dazu. Schon bald erfolgt ein Farbumschlag von orange nach grünbraun. Nach Beendigung des Zutropfens rührt man noch weitere 12 Stunden. Danach extrahiert man mehrmals mit Äther und wäscht die vereinigten organischen Phasen mit gesättigter Natriumbicarbonatlösung neutral. Man trocknet über Natriumsulfat und reinigt das Rohprodukt nach Entfernen des Lösungsmittels durch Destillation. Aus (44) erhält man (54) und aus (45) (42). Gaschromatographische Analyse (Bedingung 1) 2-Methyl-5-methylen-cyclohepten-(2)-on (42) = 100%, 1,2-Dimethyl-8-oxa-bicyclo(3.2.1)octen-(2) (54) = 100%.

Ausbeute: 0.6 g (75%) (35); $Sdp._{12}$ 88 - 92°

0.2 g (25%) (47); $Sdp._{12}$ 90 - 92°

Spektren:

2-Methyl-5-methylen-cyclohepten-(2)-on (42)

NMR (CCl_4): τ = 3.45, Quartett eines Tripletts, 1 H (H^3), J = 6 Hz; τ = 5.05-5.26, m, 2 H (=CH_2 am C-5); τ = 6.75-7.02, m, 2 H (H^4); τ = 7.40-7.49, m, 4 H (H^6, H^7); τ = 8.20-8.29, m, 3 H (CH_3 am C-2).

IR [cm^{-1}] : 1700, 1650 (C=O); 3080, 890 (=CH_2); 3020, 1620, 735 (C=C);

MS : m/e = 136.

1,2-Dimethyl-8-oxa-bicyclo(3.2.1)octen-(2) (54)

NMR (CCl_4): τ = 4.78-5.00, m, 1 H (H^3); τ = 5.45-6.08, m, 1 H (H^1); τ = 7.12-8.97, m, 6 H (H^2, H^6, H^7); τ = 8.4,d, (CH_3 am C-2), J = 1,5; τ = 8.73, s, (CH_3 am C-5)

IR [cm^{-1}] : 1720 (C=O); 3020, 1670, 841 (C=C); 3080, 896, 875 (=CH_2);

MS : m/e = 138

UV (Methanol): λ_{max} = 230 nm (ε = 667).

2. 10. 2. Hydrierung des Ketons (42) mit $Pd/CaCO_3$ [59]

In einer Hydrierapparatur mit Schüttelente, Substanzbirne, Niveaugefäß und geeichtem Steigrohr, wird unter ständigem Schütteln zum vorhydrierten Katalysator (1 Spatelspitze $Pd/CaCO_3$ in 10 ml dest. Methanol) aus der Substanzbirne 154,88 mg (42), gelöst in 2 ml dest. Methanol, gegeben. Nach beendeter Wasserstoffaufnahme wird der Katalysator abfiltriert und mehrmals mit dest. Methanol gewaschen. Man trocknet über Natriumsulfat und entfernt anschließend das Lösungsmittel.

Ausbeute: 149 mg (94%) 2,5-Dimethylcycloheptanon (50).

NMR (CCl_4): τ = 7.1-9.02, m;

IR [cm^{-1}] : 1700 (C=O);

MS : m/e = 138

2. 10. 3. Reduktion des Ketons (42) mit Na/NH_3 [37]

Zu einer Lösung von 1.5 g Natrium in 400 ml Ammoniak tropft man eine Lösung von 0.350 g (42) in 10 ml absol. Äther und läßt fünf Stunden rühren. Nach der Zersetzung mit Ammoniumchlorid und Abdampfen des Ammoniaks nimmt man in Wasser auf bis zur Lösung des überschüssigen Ammoniumchlorids und extrahiert mehrmals mit Äther. Die vereinigten organischen Phasen werden mit Wasser neutral gewaschen, über Natriumsulfat getrocknet und das Lösungsmittel entfernt. Das Rohprodukt wird hernach destillativ gereinigt. Laut Gaschromatogramm (Bedingung 2) enthält das Destillat neben 2-Methyl-

5-methylen-cycloheptanon (51) auch noch 2-Methyl-5-methylen-cyclohepten-(2)-on (42) und die Alkohole 2-Methyl-5-methylen-cycloheptanol (52) und 2-Methyl-5-methylen-cyclohepten-(2)-ol (53) als Nebenprodukt.

Ausbeute: 121.2 mg (34%) Gemisch ; $Sdp._{12}$ 89 - 91°.

NMR (CCl_4): τ = 5.23-5.32, m; τ = 6.5-6.93, m; τ = 7.41-9.17, m;

IR [cm^{-1}] : 3080, 1640, 895 ($=CH_2$); 1700, 1670 (C=O); 3400 (OH).

2.10.4. Oxidation des unter II.2.10.3. hergestellten Hydrierungsprodukts[58)]

121.2 mg des bei der Reduktion von (42) mit Na/NH_3 entstandenen Gemisches werden nach der unter 2.10.1. beschriebenen Methode mit Natriumdichromat und Schwefelsäure oxidiert. Gaschromatographische Analyse(Bedingung 2): 16% 2-Methyl-5-methylen-cyclohepten-(2)-on (42), 84% 2-Methyl-5-methylen-cycloheptanon (51).

Ausbeute: 0.1 g (83%); $Sdp._{12}$ 84 - 87°.

NMR (CCl_4): τ = 5.23-5.32, m, 2H ($=CH_2$ am C-5); τ = 9.04, d, 3H (CH_3 am C-1), J = 7 Hz; τ = 7.63-9.13, m, 9H (H^2, H^3, H^4, H^6, H^7);

IR [cm^{-1}] : 1700 (C=O); 3080, 895 (CH_2); 1670, 1640 (C=C);

MS : m/e = 138.

3. Das Bicyclo(3.2.1)octan-System

3.1. Darstellung von Bicyclo(3.2.1)octanon-(2) (22)[39]

3.1.1. Darstellung von 3,4-Dichlor-bicyclo(3.2.1)-octen-(2) (57)

In einem 2 l-Dreihalskolben mit Tropftrichter, Rührer und Rückflußkühler werden 60 g Norbornen (56) in 500 g Chloroform gelöst. Unter Rühren wird dann 1 g Benzyltriäthylammoniumchlorid als Katalysator und 500 g 50proz. Natronlauge dazugegeben. Es wird anschließend noch drei Tage bei Zimmertemperatur gerührt. Hernach wird mit Wasser verdünnt, der Niederschlag abgenutscht und die Phasen getrennt. Die wäßrige Phase wird dreimal mit Chloroform extrahiert. Dann werden die vereinigten Chloroformphasen mit Wasser neutral gewaschen und über Calciumchlorid getrocknet. Die Reinigung erfolgt nach Entfernen des Lösungsmittels durch Destillation.

Ausbeute: 64 g (57%); $Sdp._{0.3}$ 90°

3.1.2. Darstellung von 3-Chlor-4-hydroxy-bicyclo(3.2.1)-octen-(2) (58)

64 g 3,4-Dichlor-bicyclo(3.2.1)octen-(2) (57) werden mit 64 g Calciumcarbonat und 520 ml eines Aceton-Wasser-Gemisches (3:1) 24 Stunden unter Rühren am Rückfluß erhitzt.

Anschließend extrahiert man die Lösung 24 Stunden am Kutscher-Steudel-Perforator mit Äther. Der Niederschlag von Calciumcarbonat wird abgenutscht und sodann 24 Stunden am Soxhlet mit Äther extrahiert. Die Ätherphasen werden über Natriumsulfat getrocknet; der Äther dann über eine Vigreux-Kolonne abdestilliert.

Ausbeute: 49,5 g (86%); Sdp. $_{0.5}$ 65° (Lit[39b] Sdp.$_{0.05}$ 66-68°, Lit[39c] Sdp.$_{1.0}$ 70-75°).

3.1.3. Darstellung von Bicyclo(3.2.1)octanol-(2) (59)

49,5 g 3-Chlor-4-hydroxy-bicyclo(3.2.1)octen-(2) (58) werden in 500 ml 1n Natronlauge, 200 ml Tetrahydrofuran und 3 g Pd/C in einer Hydrierapparatur mit Wasserstoff hydriert. Hernach wird die Lösung filtriert, die Phasen getrennt und die wässrige Phase (p_H = 10) mehrmals mit Äther extrahiert. Die vereinigten Ätherextrakte werden mit einer gesättigten wäßrigen Natriumchloridlösung neutral gewaschen und über Natriumsulfat getrocknet. Das Lösungsmittel wird über eine Vigreux-Kolonne abdestilliert. Das Rohprodukt kann ungereinigt zur Weiterverarbeitung verwendet werden.

Ausbeute: 23,5 g (60%); Schmp. 186° (Lit.[39c] Schmp. 194-195°);

NMR (CCl_4): τ = 6.2-6.45, m; τ = 7.67-9.17 m;

IR (CS_2) : 3400 cm^{-1} (OH).

3.1.4. Darstellung von Bicyclo(3.2.1)octanon-(2) (22)

20 g Bicyclo(3.2.1)octanol-(2) werden mit Natriumdichromat und Schwefelsäure nach der unter 1.10.1. beschriebenen Methode oxidiert und viermal bei 12 Torr (Ölbad 50°) sublimiert.

Ausbeute: 10 g (51%); Schmp. 128° (Lit. [39c] Schmp. 123-126,5°; Lit. [39d] Schmp. 129°);

NMR (CCl_4): τ = 7.27-9.24, m, 12 H (H^1, H^3, H^4, H^5, H^6, H^7, H^8);

IR (CS_2) : 1720 cm^{-1} (C=O);

MS : m/e 124.

3.2. Darstellung von 2-Acetoxy-bicyclo(3.2.1)octen-(2) (69)[40)]

4.5 g Bicyclo(3.2.1)octanon-(2) (22) werden in einer Destillationsapparatur solange mit 8.4 g Isopropenylacetat und 0.1 g p-Toluolsulfonsäure auf 150° erhitzt, bis das gesamte Aceton abdestilliert ist. Man gibt das Destillat erneut dazu und destilliert nochmals. Der Rückstand wird jetzt in Äther aufgenommen und mit wäßriger Natriumcarbonatlösung neutralisiert. Die wäßrige Phase extrahiert man noch dreimal mit Äther und trocknet anschließend die vereinigten Ätherphasen über Natriumsulfat. Die Reinigung des Rohprodukts erfolgt durch Destillation.

Ausbeute: 4.9 g (81%); $Sdp._{12}$ 85 - 86°

NMR (CCl_4): τ = 4.95-5.15, m, 1H (H^3); τ = 7.43-8.71, m, 10 H (H^1, H^4, H^5, H^6, H^7, H^8); τ = 7.96, s, 3 H ($OCOCH_3$ am C-2);

IR [cm^{-1}] : 1750 (C=O); 3010, 1675, 818, 732 (C=C).

3.3. Darstellung von Bicyclo(3.2.1)octanol-(2) (59) aus 2-Acetoxy-bicyclo(3.2.1)octen-(2)

4.9 g 2-Acetoxy-bicyclo(3.2.1)octen-(2) (69) werden nach der unter II.2.10. beschriebenen Weise mit $LiAlH_4$ reduziert und durch Sublimation gereinigt. Gaschromatographische Analyse (Bedingung4): endo-Bicyclo(3.2.1)octanol-(2) (59a) = 70%; exo-Bicyclo(3.2.1)octanol-(2) (59b) = 30%.
Ausbeute: 3.3 g (90%); Schmp. 194 - 195°;

NMR (CCl_4): τ = 6.25-6.7, m, 1 H (H^2); τ = 7.16-7.53, m, 1 H (OH am C-2); τ = 7.73-8.06, m, 2 H (H^1, H^5); τ = 8.06-9.03, m, 1 OH (H^3, H^4, H^6, H^7, H^8);

IR (CS_2) : 3400 cm^{-1} (OH).

3.4. Umsetzung von Bicyclo(3.2.1)octanon-(2) (22) mit Trifluormethansulfonsäureanhydrid[19)]

4 g Bicyclo(3.2.1)octanon-(2) (52) werden mit 24 g Trifluormethansulfonsäureanhydrid nach der unter II.1.5. beschriebenen Methode zur Reaktion gebracht, anschließend aufgearbeitet und destilliert. Gaschromatographische Analyse (Bedingung2): 73% (1.Peak = 16%, 2. Peak = 55 %, 3. Peak = 2%) ist ein Gemisch aus 2-Trifluormethansulfonyloxy-bicyclo-

(3.2.1)octen-(2) (61), 2-Trifluormethansulfonyloxy-tricyclo(3.2.1.$0^{2,7}$)octan (66) und 1-Trifluormethansulfonylbicyclo(2.2.2)octen-(2) (63) und 27% (4.Peak) Bicyclo-(3.2.1)octanon-(2) (22).

Ausbeute: 2.45 g; $Sdp._{0.1}$ 50 - 51°;

IR [cm^{-1}] : 3050, 3040, 1675, 770, 704 (C=C); 1725 (C=O); 1440, 1210-20, 1140, 1110, 855 (OTf)

3.4.1. Abtrennung von Bicyclo(3.2.1)octanon-(2) (22) von den Triflaten (61) (63) (66)

Von 2.45 g des Gemisches aus (66) (67) (68) und (52) wird das Bicyclo(3.2.1)octanon-(2) (22) durch Säulenchromatographie an Kieselgel (0,05-0,2 mm; 70-325 meshASTM; Merck; l=45 cm; Ø = 2,4 cm; Elutionsmittel: Petroläther 30-50: Äther (1:1)) abgetrennt.

Ausbeute: 2.0 g

NMR (CCl_4): τ = 3.35-3.78, m; τ = 3.78-4.33, m; τ = 4.33-4.74, m; τ = 7.0-9.26, m;

IR [cm^{-1}] : 3050, 3040, 1675, 770, 740, 706, 683 (C=C); 1440, 1210-20, 1240, 1140, 1110, 900, 855 (OTf).

3.4.2. Hydrolyse des unter II.3.4.1. gewonnenen Triflatgemisches

2 g des Triflatgemisches (61) (63) (66) werden in 7 ml Wasser und 1 Tropfen konzentrierter Schwefelsäure 24 Stunden gerührt, mit Äther extrahiert, mit Natriumhydrogencarbonat neutralisiert und über Natriumsulfat getrocknet.

Das Lösungsmittel wird anschließend über eine Vigreux-Kolonne abdestilliert. Laut NMR, IR und GC (Bedingung 2) hydrolysierten diese Triflate unter diesen Bedingungen nicht. Ausbeute: 1.84 g

3.4.3. Reduktion des Gemisches aus (61), (63), (66), (22) mit $LiAlH_4$

1.8 g des Gemisches aus 73% (61, 63, 66) und 27% (22) (siehe II.3.4.) werden mit 1.6 g $LiAlH_4$ nach der unter II.2.10. beschriebenen Methode reduziert und aufgearbeitet. Das so gewonnene Rohprodukt wird zweimal bei 12 Torr und 80° Ölbadtemperatur sublimiert. Gaschromatographische Analyse (Bedingung 3): 51% Bicyclo(3.2.1)octanol-(2) (59) exo-Bicyclo(3.2.1)octanol-(2) (59b) = 17%; endo-Bicyclo(3.2.1)octanol-(2) (59a) = 34% ; 40% Tricyclo(3.2.1.$0^{2,7}$)octanol-(3) (74); 9% Bicyclo(2.2.2)octanol-(2) (70). Ausbeute: 0.8 g (91%);

NMR (CCl_4): τ = 6.25-6.75, m; τ = 6.4, s; τ = 6.73-7.00, m; τ = 7.80-9.62, m;

IR (CCl$_4$) [cm^{-1}] : 3600-3400 (OH); 3060, 3040, 790 (Dreiring);

MS: m/e = 126 und 124.

3.4.4. Hydrierung des unter II.3.4.3. gewonnenen Gemisches aus (59), (74), (70) mit $Pd/CaCO_3$

1.7 g des Gemisches werden nach der unter II.2.10.2. beschriebenen Methode mit $Pd/CaCO_3$ in Methanol hydriert.

Das Rohprodukt wird durch zweimalige Sublimation bei 12 Torr und 90° Ölbadtemperatur gereinigt. Gaschromatographische Analyse (Bedingung 3): 60% Bicyclo(3.2.1)octanol-(2) (59) endo-Bicyclo(3.2.1)octanol-(2) (59a): 44%; exo-Bicyclo-(3.2.1)octanol-(2) (59b): 16% ; 35% Bicyclo(2.2.2)octanol-(1) (72); 5% Bicyclo(2.2.2)octanol-(2) (70).
Ausbeute: 0.05 g (10%); Schmp. 150 - 160°.

3.4.5. Oxidation des Gemisches aus (59), (74), (70)

1 g des unter II.3.4.3. gewonnenen Gemisches werden nach der unter II.2.10.1. beschriebenen Methode mit Natriumdichromat und Schwefelsäure oxidiert. Das Rohprodukt wird zweimal bei 12 Torr und 90° Ölbadtemperatur sublimiert. Gaschromatographische Analyse (Bedingung 2): 97% Bicyclo-(3.2.1)octanon-(2) (22); 3% Bicyclo(2.2.2)octanon-(2) (73).
Ausbeute: 0.4 g (50%); Schmp. 128°;
NMR (CCl_4): τ =7.27-9.24, m, 12 H (H^1, H^3, H^4, H^5, H^6, H^7, H^8)
IR $[cm^{-1}]$: 1720 (C=O)
MS: m/e = 124

3.5. Umsetzung von Bicyclo(3.2.1)octanon-(2) (22) mit Trifluormethansulfonsäure

Die Umsetzung von 6 g Bicyclo(3.2.1)octanon-(2) mit 25 g Trifluormethansulfonsäure und die anschließende Aufarbeitung erfolgt nach der unter II.2.6. beschriebenen Methode. Nach der Abdestillation des Lösungsmittels über eine Vigreux-Kolonne bleibt das Bicyclo(3.2.1)octanon-(2) unverändert als Rückstand.

4. Das Bicyclo(2.2.1)heptan-System

4.1. Campher (23)

4.1.1. Umsetzung von Campher (23) mit Trifluormethansulfonsäure

6 g Campher werden mit 25 g Trifluormethansulfonsäure nach der unter II.2.6. beschriebenen Methode umgesetzt. Laut IR, NMR findet jedoch unter diesen Bedingungen keine Umsetzung statt.

4.1.2. Umsetzung von Campher (23) mit Trifluormethansulfonsäureanhydrid in Lösungsmittel[19)]

Zu 6 g Campher (23) werden, wie unter II.2.4.1. beschrieben, 34 g Trifluormethansulfonsäureanhydrid in vier Portionen (pro Woche 8 g) unter Kühlung zugetropft. Man rührt das Reaktionsgemisch vier Wochen bei 60° unter Rückfluß. Das Rohprodukt wird nach der Aufarbeitung durch Destillation gereinigt. Gaschromatographische Analyse (Bedingung 5): 73% Carvenon (81); 18% 1-Methyl-2-trifluormethansulfonyloxy-4-isopropylbenzol (87); 9% 1-Trifluormethansulfonyloxy-2-methylen-3,3'-dimethyl-bicyclo(2.2.1)heptan (88).
Ausbeute: 1.5 g; $Sdp._{0.5}$ 62 - 90°;

NMR (CCl_4): τ = 2.76-3.02, m; τ = 4.23-4.34, m; τ = 5.27, d, J = 9 Hz; τ = 6.64-9.18, m;

IR [cm^{-1}] : 1680 (C=O); 1640, 828 (C=C); 1430, 1210-20, 1140, 1110, 915-945 (OTf).

4.1.3. Umsetzung von Campher mit Trifluormethansulfonsäureanhydrid ohne Lösungsmittel[19)]

6 g Campher werden nach der unter II.2.5. beschriebenen Methode mit 24 g Trifluormethansulfonsäureanhydrid umgesetzt. Das Rohprodukt wird durch Destillation gereinigt. Gaschromatographische Analyse (Bedingung 5):

Herstellung	Ansatz	(23)	(81)	(87)	(88)
in CH_2Cl_2	A	0%	73%	18%	9%
	B	0%	80%	20%	0%
ohne Lösungsmittel	C	0%	50%	25%	25%
	D	11%	61%	16%	12%
	E	30%	28%	13%	29%

Die Ausbeute lag zwischen 1,6 - 1,9 g.

Ansatz C

Ausbeute: 1.8 g; Sdp.$_{0.5}$ 83 -100°

NMR (CCl_4): τ = 2.76-3.02, m; τ = 4.28, s; τ = 5.27, d, J = 9 Hz; τ = 6.64-9.18, m.

IR [cm^{-1}] : 1745, 1670 (C=O); 3080, 899 (=CH_2); 1630, 821 (C=C); 1470, 1425, 1250, 1210-20, 1140, 1110, 930, 903 (OTf).

Die Isolierung der einzelnen Komponenten (1.8 g Gemisch: 50% Carvenon (81), 25% 1-Methyl-2-trifluormethansulfonyloxy-4-isopropylbenzol (87), 25% 1-Trifluormethansulfonyloxy-2-methylen-3,3'-dimethyl-bicyclo(2.2.1)heptan (88)), erfolgt mittels Säulenchromatographie an Kieselgel (0.05-0.2 mm; 70-325 mesh ASTM; Merck; l = 26 cm, Ø = 1.6 cm; Elutionsmittel: Petroläther 30-50 : Essigester (9:1)), die Reinigung durch darauffolgende Destillation.

Ausbeute: 0.4 g (81); $Sdp._{0.1}$ 45°
0.2 g (87); $Sdp._{0.1}$ 39-40°
0.1 g (88); $Sdp._{0.1}$ 40-50°

Carvenon (81)

NMR (CCl_4): τ = 4.2-4.33, m, 1H (H^3); τ = 7.38-9.15, m, 5 H (H^1, H^5, H^6); τ = 8.85, d, 3H (CH_3 am C-1 bzw. C-8), J = 7 Hz; τ = 8.97, d, 6H (CH_3 am C-1 bzw. C-8), J = 7 Hz;

IR [cm^{-1}] : 1675 (C=O); 3020, 1630, 880, 828, 742 (C=C);

MS : m/e = 152.

1-Methyl-2-trifluormethansulfonyloxy-4-isopropylbenzol (87)

NMR (CCl_4): τ = 5.28, d, 2H (=CH_2 am C-2), J = 8.7 Hz; τ = 8.85, s, 6H (CH_3 am C-3); τ = 7.38-9.15, m, 7H (H^4, H^5, H^6, H^7);

IR [cm^{-1}] : 1675 (C=O); 3080, 1630, 827 (=CH_2); 1460, 1420, 1210-20, 1140, 1115, 902-941 (OTf);

MS : m/e = 284.

1-Trifluormethansulfonyloxy-2-methylen-3,3'-dimethyl-bicyclo(2.2.1)heptan (88)

NMR (CCl_4): τ =2.75-3.04, m, 3H (H^3, H^5, H^6); τ =6.7-7.46, m, 1 H (H^8); τ =7.69, s, 3H (CH_3 am C-1); τ =8.75, d, 6H (CH_3 am C-8) J = 7 Hz;

IR [cm^{-1}] : 1635, 1578, 1515, 943, 888, 827 cm^{-1} (C=C); 1462, 1420, 1210-20, 1140, 1110 cm^{-1} (OTf);

MS : m/e = 282.

4.1.4. Reduktion des unter II.4.1.3. gewonnenen Gemisches aus (23), (81), (87), (88) (Ansatz E) mit $LiAlH_4$

9 g des Gemisches aus 30% Campher (23), 28% Carvenon (81), 13% 1-Methyl-2-trifluormethansulfonyloxy-4-isopropylbenzol (87) und 1-Trifluormethansulfonyloxy-2-methylen-3,3'-dimethyl-bicyclo(2.2.1)heptan (88) wurden nach der unter II.2.10. beschriebenen Methode mit 14 g $LiAlH_4$ umgesetzt. Gaschromatographische Analyse (Bedingung 5): 11% nicht identifiziertes Produkt, 5% nicht identifiziertes Produkt, 10% Isoborneol (85b), 39% 1-Methyl-1-hydroxymethyl-2.2'-dimethyl-3-methylen-cyclopentan (96) und 35% 1-Methyl-2-hydroxy-4-isopropylbenzol (86). Ausbeute: 5.2 g.

Die Isolierung der einzelnen Komponenten erfolgte dann durch Säulenchromatographie an Kieselgel (0.05-0.2 mm; 70-325 mesh ASTM; Merck; l = 65 cm, Ø = 2,5 cm; Elutionsmittel: 1. Petroläther 30-50 für den schnell wandernden Teil der Komponenten und 2. Äther für den Rest der Komponenten). Chromatographiert werden 5 g des Gemisches. Die reinen Fraktionen (Gaschromato-

graphische Analyse (Bedingung 6)) werden dann noch destilliert bzw. bei 50° Ölbadtemperatur sublimiert.

Ausbeute: 0.2 g (85b); $Sdp._{12}$ 98°
0.1 g (96) ; $Sdp._{12}$ 98°(Lit.[60] Sdp. 238°)
0.7 g (86) ; $Sdp._{12}$ 102°

Isoborneol (85b)

NMR (CCl_4): τ = 6.33-6.78, m, 1H (H^2); τ = 9.0, s, 3H (CH_3 am C-1); τ = 9.13, s, 3H (CH_3 am C-7); τ = 7.75-9.23, m, 7H (H^3, H^4, H^5, H^6);

IR (CS_2) [cm^{-1}] : 3600-3400 (OH); 1390, 1372, 1075, 1000.

1-Methyl-2-hydroxy-4-isopropylbenzol (86)

NMR (CCl_4): τ = 2.98-3.58, m, 3H (H^3, H^4, H^6); τ = 6.93-7.67, m, 1H (H^8); τ = 7.85, s, 3H (CH_3 am C-2); τ = 8.8, s, 3H (CH_3 am C-7); τ = 8.91, s, 3H (CH_3 am C-7).

IR (CS_2) [cm^{-1}] : 3600 (OH); 872, 850, 811 (C=C).

1-Methyl-1-hydroxymethyl-2,2'-dimethyl-3-methylen-cyclopentan (96)

NMR (CCl_4): τ = 5.22-5.38, m, 2H ($=CH_2$ am C-3); τ = 6.68, s, 2H (Hydroxymethylgruppe am C-1); τ = 7.00-7.21, m, 1H, (OH am C-7); τ = 7.43-9.25, m, 13 H (H^4, H^5, CH_3 am C-1 und C-1);

IR (CS_2) [cm^{-1}] : 3600 (OH); 3080, 1650, 897 ($=CH_2$); 1370, 1028.

4.2. Fenchon (24)

4.2.1. Umsetzung von Fenchon (24) mit Trifluormethansulfonsäure

Zu 2 g Fenchon werden nach der unter II.2.6. beschriebenen Methode bei -30° 30 g Trifluormethansulfonsäure getropft. Nachdem die Mischung langsam auf Zimmertemperatur gebracht wurde, läßt man sie noch 14 Tage stehen. Laut NMR und IR findet jedoch unter diesen Bedingungen keine Umsetzung statt.

4.2.2. Umsetzung von Fenchon (24) mit Trifluormethansulfonsäureanhydrid[19]

6 g Fenchon werden nach der unter II.2.5. beschriebenen Methode mit 24 g Trifluormethansulfonsäureanhydrid umgesetzt. Das Rohprodukt wird dann durch Destillation gereinigt. Gaschromatographische Analyse (Bedingung 7): 24% Fenchon (24), 20% 2-Methyl-4-isopropyl-cyclohexen-(3)-on (102), 35% 1-Trifluormethansulfonyloxy-2-methylen-7,7'-dimethyl-bicyclo(2.2.1)heptan (100) und 21% Verunreinigungen.
Ausbeute: 6 g; $Sdp._{0.1}$ 58 - 60°

Die einzelnen Komponenten des Gemisches werden dann durch präparative Gaschromatographie (Bedingung 7) getrennt.

Gemisch

NMR (CCl_4): Das NMR des Rohprodukts entspricht dem des Destillats.

τ = 4.83, Multiplett eines Tripletts, 1H (=CH_2 am C-2), J = 2 Hz; τ = 5.1, Multiplett eines Tripletts, 1H (=CH_2 am C-2), J = 2 Hz; τ = 7.14-9.0, m;

IR [cm^{-1}] : Das IR des Rohprodukts entspricht dem des Destillats. 1750 (C=O); 3080, (=CH_2); 1670 (C=C); 1450, 1210-20, 1150, 850 (OTf).

Fenchon (24)

NMR (CCl_4): τ = 7.78-9.0, m, 7H (H^4, H^5, H^6, H^7); τ = 9.0, s, 9H (CH_3 am C-1 und C-2);

IR [cm^{-1}] : 1750 (C=O); 1475, 1300, 1270, 1180, 1030;

MS : m/e = 152.

2-Methyl-4-isopropyl-cyclohexen-(3)-on (102)

NMR (CS_2) : τ = 4.2-4.42, m, 1H (H^3); τ = 7.58-9.2, m, 15 H (CH_3 an C-2, C-7, H^2, H^5, H^6, H^7);

IR [cm^{-1}] : 1750 (C=O); 3050, 1700, 830, 730 (C=C);

MS : m/e = 152.

1-Trifluormethansulfonyloxy-2-methylen-7,7'-dimethyl-bicyclo(2.2.1)heptan (100)

NMR (CS_2) : τ = 4.83, Multiplett eines Tripletts, 1H (=CH_2 am C-2), J = 2 Hz; τ = 5.1, Multiplett eines Tripletts, 1H (=CH_2 am C-2), J = 2 Hz; τ = 7.15-9.3, m, 7H (H^3, H^4, H^5, H^6); τ = 8.9, s, 3H (CH_3 am C-7); τ = 9.02, s, 3H (CH_3 am C-7);

IR [cm^{-1}]: 3080, 1675 (=CH_2); 1450, 1210-20, 1140, 1125, 860 (OTf)

MS : m/e = 284.

4.2.3. Reduktion eines nach II.4.2.2. gewonnenen Gemisches mit $LiAlH_4$

9 g des Gemisches aus 45% Fenchon (24), 4% 2-Methyl-4-isopropyl-cyclohexen-3-on (102), 34% 1-Trifluormethansulfonyl-2-methylen-7-dimethyl-bicyclo(2.2.1)heptan (100) und 14% Verunreinigungen, wurden mit 14 g $LiAlH_4$ nach der unter 2.10. beschriebenen Methode reduziert und das Rohprodukt wurde dann durch Destillation gereinigt. Gaschromatographische Analyse (Bedingung 8): 5% Fenchon (24), 48% Fenchol (110), 40% 1-Hydroxy-2-methylen-7-dimethyl-bicyclo(2.2.1)-heptan (106), 4% 1-Hydroxy-2-methyl-4-isopropyl-cyclohepten-(3) (108) und 3% Verunreinigungen.

Ausbeute: 3.5 g; Sdp.$_{0.75}$ 52°

Die Trennung der Komponenten (24), (110), (107) des Gemisches wird durch Säulenchromatographie an Kieselgel (0.05-0.2 mm; 70-325 mesh ASTM; Merck; l = 60 cm, Ø = 2.5 cm; Elutionsmittel: Petroläther 30-50 : Äther (5:1)) erreicht, wenngleich nur in einzelnen Fraktionen.

Ausbeute: Fenchon (24) : 0.14 g (80%); Schmp. 6°
Fenchol (110): 0.4 g (24%); Sdp. 201°; Schmp. 47°
1-Hydroxy-2-methylen-7,7'-dimethyl-bicyclo(2.2.1)-heptan (107): 0.28 g (20%)

Fenchon (24)

NMR (CCl_4): τ = 7.78-9.0, m, 7H (H^4, H^5, H^6, H^7);
τ = 9.0, s, 9H (CH_3 an C-1 und C-3)
IR (CS_2) [cm^{-1}]: 1750 (C=O); 1475, 1300, 1270, 1180, 1030;
MS : m/e = 152.

Fenchol (110)

NMR (CCl_4): τ = 6.8, s, 1H (H^2); τ = 7.38, s, 1H (OH am C-2); τ = 7.9-9.17, m, 7H (H^4, H^5, H^6, H^7); τ = 8.93, s, 3H (CH_3 am C-3); τ = 9.03, s, 3H (CH_3 am C-3); τ = 9.17, s, 3H (CH_3 am C-1);

IR (CS_2) : 3430 cm^{-1} (OH); 1470, 1270, 1180, 1119, 1030 cm^{-1};

MS : m/e = 154.

1-Hydroxy-2-methylen-7,7'-dimethyl-bicyclo(2.2.1)heptan (106)

NMR (CCl_4): τ = 5.03, t, 1H ($=CH_2$ am C-2), J = 2 Hz; τ = 5.32, t, 1H ($=CH_2$ am C-2), J = 2 Hz; τ = 7.25-9.3, m, 7H (H^3, H^4, H^5, H^6, H^7);

IR (CS_2) : 3600 cm^{-1} (OH); 1670, 880 cm^{-1} ($=CH_2$);

MS : m/e = 152.

4.2.4. Reduktion von Fenchon zu Fenchol mit $LiAlH_4$

2 g Fenchon werden nach der unter II.2.10. beschriebenen Methode zum Fenchol (110) reduziert.

Ausbeute: 2 g (99%); Sdp. 201°, Schmp. 47°

NMR (CCl_4): τ = 7.9-9.25, m, 7H (H^4, H^5, H^6, H^7); τ = 9.16, s, 3H (CH_3 an C-1), τ = 9.04, s, 3H (CH_3 an C-3); τ = 9.04, s, 3H (CH_3 an C-3); τ = 7.4, s, 1H (OH an C-2), dieses Signal fehlt im D_2O-Spektrum; τ = 6.62-6.85 m, 1H (H^2);

IR (CS_2) : 3600 cm^{-1} (OH); 1380, 1110, 1075, 1010 cm^{-1};

MS : m/e = 154.

4.3. Isofenchon (25)

4.3.1. Reinigung des Isofenchons über das Semicarbazon[61)]

Das zur Verfügung stehende Isofenchon, das laut gaschromatographischer Analyse, Bedingung 7, neben Fenchon auch noch die Alkohole Fenchol und Isofenchol enthält, wird über das Semicarbazon gereinigt. Dazu verreibt man 80 g Semicarbazidhydrochlorid mit 80 g wasserfreiem Natriumacetat in einer Reibschale, überführt die Mischung in einen Kolben, kocht mit 800 ml absolutem Äthanol auf und filtriert heiß. Zum Filtrat gibt man 16 g Isofenchon, erwärmt 60 Minuten auf dem Wasserbad, versetzt mit soviel Wasser, daß gerade bleibende Trübung auftritt und läßt langsam abkühlen, wobei das Semicarbazon auskristallisiert.
Ausbeute: 16 g (73%); Schmp. 221-224°.
In einem 1 l-Dreihalskolben mit langem Destillationskühler und Wasserdampfeinleitungsrohr werden dann 16 g Semicarbazon und 40 g Oxalsäure in 40 ml Wasser destilliert. In ca. 60 Minuten destilliert das gesamte Isofenchon mit Wasser über. Das Isofenchon wird mehrmals mit Äther extrahiert und über Natriumsulfat getrocknet. Der Äther wird dann über eine Vigreux-Kolonne abdestilliert. Gaschromatographische Analyse, (Bedingung7): 67% = Isofenchon (25), 33% = Fenchon (24).
Ausbeute: 8.6 g
NMR (CCl_4): τ = 7.5-9.21, m, 7H (H^3, H^4, H^6, H^7); τ = 8.85, s, 3H (CH_3 am C-1); τ = 8.98, s, 6H (2 CH_3 Gruppen am C-5);
IR (CS_2) : 1750 cm^{-1} (C=O);
MS : m/e = 152.

4.3.2. Umsetzung von Isofenchon (25) mit Trifluormethansulfonsäure

Zu 2 g Isofenchon werden nach der unter II.2.6. beschriebenen Methode bei -30° 30 g Trifluormethansulfonsäure getropft. Nachdem die Mischung langsam auf Zimmertemperatur gebracht wurde, läßt man sie noch 14 Tage stehen. Laut NMR und IR jedoch findet unter diesen Bedingungen keine Umsetzung statt.

4.3.3. Umsetzung von Isofenchon (25) mit Trifluormethansulfonsäureanhydrid

6 g Isofenchon werden nach der unter II.2.5. beschriebenen Methode mit 24 g Trifluormethansulfonsäureanhydrid umgesetzt. Das Rohprodukt wird dann durch Destillation gereinigt.
Gaschromatographische Analyse (Bedingung 7)

Peak	1	2	3	4
Ansatz	(24)	(25)	(111)	(112/100)
A	0%	0%	55%	45%
B	0%	0%	50%	50%
C	14%	18%	35%	33%

Ausbeute Ansatz C: 4.9 g; $Sdp._{0.4}$ $52-56^{\circ}$

Ansatz C

NMR (CCl_4): τ = 4.04-4.29, m; τ = 4.84, t, J = 2 Hz; τ = 5.1, t, J = 2 Hz; τ = 7.33-9.21, m;
IR [cm^{-1}] : 1749 (C=O), 1670 (C=C), 1440, 1410, 1140, 900, 850 (OTf).

Die Komponenten 1+2 (Peak 1 und Peak 2), 3 (3.Peak und 4 (4.Peak) werden dann noch präparativ-gaschromatographisch (Bedingung 7) isoliert.

Fenchon (24), Isofenchon (25)

Die Identifizierung dieser Verbindungen (Peak 1 und 2) erfolgte durch vergleichende Gaschromatographie (Bedingung 7) und Massenspektroskopie. Die Massenspektren von (24) und (25) wurden durch kombinierte Anwendung von Gaschromatographie und Massenspektroskopie gewonnen.

MS : m/e = 152.

1-Trifluormethansulfonyloxy-2-methyl-5,5'-dimethyl-bicyclo(2.2.1)hepten-(2) (113)

NMR (CCl_4): τ = 4.08-4.3, m, 1H (H^3); τ = 7.5-9.13, m, 5H (H^4, H^6, H^7); τ = 8.19, d, 3H (CH_3 am C-2) J = 2 Hz; τ = 8.71, s, 3H (CH_3 am C-5); τ = 9.13, s, 3H (CH_3 am C-5);

IR [cm^{-1}] : 3010, 1650, 790 (C=C); 1440, 1420, 1210-20, 1150, 1120, 920, 860 (OTf);

MS : m/e = 284.

1-Trifluormethansulfonyloxy-2-methylen-5,5'-dimethyl-bicyclo(2.2.1)heptan (112), 1-Trifluormethansulfonyloxy-2-methylen-7,7'-dimethyl-bicyclo(2.2.1)heptan (100)

NMR (CCl_4): τ = 4.82, t, 1H (=CH_2 am C-2), J = 2 Hz; τ = 5.08, t, 1H (=CH_2 am C-2), J = 2 Hz; τ = 7.4-8.98, m, 7H (H^3, H^4, H^6, H^7) bzw. (H^3, H^4, H^5, H^6); τ = 8.83, s, 3H (CH_3 am C-5 bzw. C-7); τ = 8.98, s, 3H (CH_3 am C-5 bzw. C-7);

IR [cm^{-1}] : 3080, 1675, 890 ($=CH_2$); 1450, 1410, 1210-20, 1150, 1120, 915, 850 (OTf);

MS : m/e = 284.

4.3.4. Reduktion des unter II.4.3.3. gewonnenen Gemisches (Ansatz C) mit $LiAlH_4$

9 g des Gemisches aus Fenchon (24), Isofenchon (25), 1-Trifluormethansulfonyloxy-2-methyl-5-dimethyl-bicyclo(2.2.1)-hepten-(2) (111), 1-Trifluormethansulfonyloxy-2-methylen-5-dimethyl-bicyclo(2.2.1)heptan (112), 1-Trifluormethansulfonyloxy-2-methylen-7-dimethyl-bicyclo(2.2.1)heptan (100) werden mit 14 g $LiAlH_4$ nach der unter II.2.10. beschriebenen Methode reduziert; das Rohprodukt wird destilliert. Gaschromatographische Analyse (Bedingung 6): 24% Fenchol (97) und Isofenchol (110) : (110) als Schulter von (97)
8% Isofenchon (25)
36% 1-Hydroxy-2-methyl-5,5'-dimethyl-bicyclo(2.2.1)hepten-(2) (117)
32% 1-Hydroxy-2-methylen-5,5'-dimethyl-bicyclo(2.2.1)heptan (116) und 1-Hydroxy-2-methylen-7,7'-dimethyl-bicyclo-(2.2.1)heptan (106): (116+106) als Schulter von (117).
Ausbeute: 4.4 g; Sdp.$_{12}$ 118°.

Die Trennung der einzelnen Komponenten des Gemisches erfolgte zum Teil und nur in einzelnen Fraktionen durch Säulenchromatographie an Kieselgel (0.05-0.2 mm; 70-325 mesh ASTM; Merck; l=60 cm, Ø = 2.5 cm, Elutionsmittel: Petroläther 30-50 : Äther (5:1)). Die Identifizierung erfolgte durch NMR,IR,MS und vergleichende Gaschromatographie, (Bedingung 6).

Fenchol (97): gaschromatographisch rein.

NMR (CCl_4) und IR-Spektren sind mit denen einer Vergleichssubstanz identisch.

MS : m/e = 154

Isofenchon (25) : gaschromatographisch rein.

NMR (CCl_4) und IR-Spektren sind mit denen einer Vergleichssubstanz identisch.

MS : m/e = 152

1-Hydroxy-2-methyl-5,5'-dimethyl-bicyclo(2.2.1)-hepten-(2) (117): gaschromatographisch 90% rein.

NMR (CCl_4): τ = 4.2-4.45, m; 1H (H^2); τ = 6.48-6.82, m, 1H (OH am C-1), dieses Signal fehlt im D_2O-Spektrum; τ = 8.3, d, 3H (CH_3 am C-2), J = 2 Hz; τ = 8.78, s, 3H (CH_3 am C-5); τ = 8.91, s, 3H (CH_3 am C-5); τ = 7.87-9.3, m, 4H (H^4, H^6, H^7);

IR (CS_2) [cm^{-1}]: 3600-3500 (OH), 3050, 1670, 788 (C=C), 918.

1-Hydroxy-2-methylen-5,5'-dimethyl-bicyclo(2.2.1)heptan (116) und 1-Hydroxy-2-methylen-7,7'-dimethyl-bicyclo(2.2.1)heptan(106): gaschromatographisch 46% rein.

NMR (CCl_4): τ = 5.09, t, 1H (=CH_2 am C-2), J = 2 Hz; τ = 5.33, t, 1H (=CH_2 am C-2), J = 2 Hz; τ = 7.5-9.33, m, 8H (H^3, H^4, H^6, H^7) (OH am C-1);

IR [cm^{-1}] : 3400 (OH), 3080, 1675, 884 (=CH_2).

Isofenchol (110)

Diese Verbindung wurde ausschließlich durch vergleichende Gaschromatographie (Bedingung 6) identifiziert, da sie nicht isoliert werden konnte.

4.3.5. Reduktion von Isofenchon (25) zu Isofenchol (110) mit $LiAlH_4$

2 g Isofenchon (Isofenchon (25) werden nach der unter II.1.10. beschriebenen Methode zu Isofenchol (110) reduziert.

Ausbeute: 2 g (99%); Sdp.$_{12}$ 81°

NMR (CCl_4): τ = 6.67-6.85, m, 1H (H^2); τ = 7.25, s, 1H (OH am C-2) dieses Signal fehlt im D_2O-Spektrum, τ = 8.1-9.28, m, 16H (H^3, H^4, H^5, H^7, CH_3 am C-1 und C-5);

IR [cm^{-1}] : 3400 (OH);

MS : m/e = 154.

4.4. Norcampher (26)

4.4.1. Darstellung von Norborneol (118) durch Reduktion von Norcampher mit $LiAlH_4$

4 g Norcampher werden nach der unter II.2.10. beschriebenen Methode mit 2 g $LiAlH_4$ reduziert.

Ausbeute: 3.5 g (86%) endo-Norborneol (118a); Schmp. 139-144°

NMR (CCl_4): τ = 5.68-6.08, m, 1H (H^2); τ = 6.64, s, 1H (OH am C-2); τ = 7.67-8.0, m, 2H (Brückenkopfprotonen); τ = 8.0-9.4, m, 8H (H^3, H^5, H^6, H^7);

IR (CS_2) [cm^{-1}]: 3380 (OH); 1390, 1350, 1310, 1235, 1125, 1087, 1030, 832, 812.

4.4.2. Umsetzung von Norcampher (26) mit Trifluormethansulfonsäure

6 g Norcampher werden wie unter II.2.6. beschrieben, mit Trifluormethansulfonsäure umgesetzt, aufgearbeitet und bei 60° im Ölbad sublimiert. Laut NMR und IR jedoch findet unter diesen Bedingungen keine Umsetzung des Norcamphers mit Trifluormethansulfonsäure statt.
Ausbeute: 5.7 g (95%) Norcampher (26); Schmp. 88 - 90°.

4.4.3. Umsetzung von Norcampher (26) mit Trifluormethansulfonsäureanhydrid

Je 6 g Norcampher (26) werden im Prinzip nach der unter II.2.5. beschriebenen Methode mit Trifluormethansulfonsäureanhydrid umgesetzt, wobei bei den einzelnen Ansätzen folgendermaßen variiert wurde:

Ansatz	TFA	Kühlung	Reaktionsdauer bei Temperatur	
A	30g	-50°	4 Tage	0°
B	30g	-40°	8 Tage	0°
C	24g	-40°	3 Tage	0°
D	24g	0°	2 Tage	0°

Nach der Aufarbeitung wird das dunkelbraune, dickflüssige Rohprodukt durch Destillation gereinigt. Das Destillat, das farblos überdestilliert, beginnt sich schon nach wenigen Stunden braun zu verfärben. Diese Braunfärbung (Zersetzung und Polymerisation) kann einige Tage verzögert werden, wenn das Destillat bei -20° im Kühlschrank aufbewahrt wird. Gaschromatographische Analyse, Bedingung 9: 1. Peak: 25%, 2. Peak: 49%, 3. Peak: 26%. Während das IR und NMR des Rohprodukts neben viel Polymer das Vorhandensein tricyclischer Bestandteile andeutet, weisen die Spektren des Destillats auf das Vorhandensein von mehreren, zum Teil ungesättigten Verbindungen hin.

Ausbeute: Rohprodukt: 9 - 10 g

Destillat: 2 - 2,5 g; $Sdp._{0.5}$ 50 - 60°

Rohprodukt

NMR (CCl_4): τ = 4.84-5.09, m; τ = 5.9-8.9, m;

IR [cm^{-1}] : 3400, 1652, 1450, 1425, 1250, 1210-20, 1144, 920, 890 (OTf).

Destillat

NMR (CCl_4): τ = 3.84-3.97, m; τ = 4.37-4.51, m; τ = 6.96-9.7, m;

IR [cm^{-1}] : 3080, 1760, 1630, 1460, 1425, 1250; 1210-20, 1150, 1108, 1051, 920-890, 822, 803.

4.4.3.1. Trennung der unter II.4.4.3. entstandenen Triflate

Es wurde versucht, die einzelnen Komponenten sowohl des Rohprodukts als auch des Destillats säulenchromatographisch unter verschiedenen Bedingungen zu trennen; doch scheiterten alle Bemühungen an der hohen Zersetzungs- und Polymerisationstendenz dieser Verbindungen. Lediglich in einer Fraktion konnte ein Gemisch von (77) und (119) angereichert werden. Bedingung: Säulenmaterial: Al_2O_3, l = 45 cm, Ø = 2.8 cm, 2 g Gemisch, Elutionsmittel: Cyclohexan: Essigester (9:1).

NMR (CCl_4): τ = 3.98-4.03, m; τ = 4.45-4.60, m; τ = 7.0-7.34, m; τ = 8.19, τ = 8.79;

IR [cm^{-1}] : 3035, 1640, 810, 830 (C=C), 1425, 1210-20, 1155, 1110, 900, 850 (OTf).

4.4.4. Reduktion des unter II.4.4.3. gewonnenen Gemisches mit $LiAlH_4$ und anschließende Oxidation der Reduktionsprodukte

2 g des unter II.4.4.3. hergestellten Rohprodukts wurden nach der unter II.2.10. beschriebenen Methode mit 4 g $LiAlH_4$ reduziert. Gaschromatographische Analyse (Bedingung 7):

30%: 3-Hydroxy-tricyclo(2.2.1.0_{2-6})heptan (125),

37%: 2-Hydroxy-tricyclo(2.2.1.$0^{2,6}$)heptan (126a) und 1-Hydroxy-tricyclo(2.2.1.$0^{2,6}$)heptan (126b),

33%: 1-Hydroxymethyl-3-methylen-cyclopentan (127)

Ausbeute: 0.4 g; $Sdp._{0.1}$ 60°

Die einzelnen Komponenten des Gemisches wurden dann mit Hilfe der präparativen Gaschromatographie (Bedingung 10) getrennt. Da aber keine Vergleichsspektren vorlagen, konnte die Identifikation allerdings nur bedingt vorgenommen werden.

3-Hydroxy-tricyclo(2.2.1.$0^{2,6}$)heptan (125)

NMR (CS_2) : τ = 6.5-6.71, m, 1H (H^3); τ = 7.01, s, 1H (OH am C-3), im D_2O-Spektrum fehlt dieses Signal; τ = 7.88-9.42, m, 8H (H^1, H^2, H^4, H^5, H^6, H^7);

IR (CS_2) : 3340, 1320, 1265, 1130, 1090, 1030, 925 [cm^{-1}]

MS : m/e = 110.

2-Hydroxy-tricyclo(2.2.1.$0^{2,6}$)heptan (126a) und 1-Hydroxy-tricyclo(2.2.1.$0^{2,6}$)heptan (126 b)

NMR (CCl_4) : τ = 5.76-6.17, m; τ = 6.5-6.84, m; τ = 7.67-8.0, m; τ = 8.0-9.4, m;

IR (CS_2) [cm^{-1}]: 3340, 3080, 1300, 1135, 1085, 1030, 800;

MS : m/e = 110.

1-Hydroxy-methyl-3-methylen-cyclopentan (127)

NMR (CCl_4): τ = 5.23, t, 2H J = 2 Hz (=CH_2); τ = 6.58, d, 2H J = 6 Hz (Hydroxymethylgruppe); τ = 6.5-6.68, m, 3H (OH der Hydroxymethylgruppe, Hydroxymethylgruppe), im D_2O-Spektrum fehlt das OH-Signal; τ = 7.32-9.25, m, 7H (H^2, H^4, H^5, H^1);

IR (CS_2): 3600 cm^{-1} (OH); 3080, 1660, 875 cm^{-1} (=CH_2);

MS : m/e = 112.

0.4 g des Gemisches aus (125), (126) und (127) wurden dann wie unter II.2.10.1. beschrieben, mit 1 g Natriumdichromat, 5 ml konz. Schwefelsäure in 20 ml Wasser oxidiert. Gaschromatograhische Analyse (Bedingung 2): 1.Peak (5%): aromatische Verunreinigung; 2. (2a+2b)Peak (65%): Norcampher (26) (2aPeak), Nortricyclanon (142) (2b Peak); 3. Peak (30%): 1-Formyl-3-methylen-cyclopentan (135). Ausbeute: 0.35 g.
Durch anschließende Säulenchromatographie an Kieselgel (0.05-0.2 mm; 70-325 mesh ASTM; Merck; l = 26 cm, Ø = 1.8 cm) (Elutionsmittel: Äther) konnten die Komponenten nicht vollständig getrennt, sondern in einzelnen Fraktionen nur angereichert werden, so daß auch hier wiederum über die Strukturen der vorliegenden Verbindungen nur Vermutungen geäußert werden können.

Norcampher (26) (2a Peak)

Identifiziert durch vergleichende Gaschromatographie.

Nortricyclanon (142) (2b Peak)

IR-Banden bei 3080 und 800 cm^{-1} im IR-Spektrum des Gemisches weisen auf eine Komponente mit tricyclischem Charakter hin.

1-Formyl-3-methylen-cyclopentan (135) (3.Peak)

Identifiziert durch vergleichende Gaschromatographie (Bedingung 11) mit dem unter II.4.4.5. gewonnenem Hydrolyseprodukt.

4.4.5. Hydrolyse des unter II.4.4.3. gewonnenen Gemisches und anschließende Hydrierung der Hydrolyseprodukte

10 g des Rohprodukts löst man in 800 ml Aceton-Wasser (1:4), versetzt mit 10 g Calciumcarbonat und rührt 24 Stunden bei 60°. Nach der Filtration fügt man 250 ml einer gesättigten Calciumchloridlösung hinzu, nimmt das Reaktionsprodukt in Petroläther 30/50 auf, trocknet über Natriumsulfat und destilliert das Rohprodukt, nachdem das Lösungsmittel über eine Vigreux-Kolonne entfernt worden ist. Gaschromatographische Analyse (Bedingung 11): 12%: 1-Formyl-3-methylen-cyclopentan (135); 88 %: Norcampher (26).
Ausbeute: 0.6 g; Sdp.$_{12}$ 60°.
NMR (CCl_4): τ = 0.3, d, 1H (H,), J = 2 Hz; τ = 5.18, t, 2H (=CH_2), J = 2 Hz; τ = 7.0-9.35, m, Ringprotonen von (120) und (143);
IR (CS_2) : 3080, 2800, 2710, 1745, 1670, 881, 755 [cm^{-1}].

0.5 g des Gemisches aus 88% Norcampher (26) und 12% 1-Formyl-3-methylen-cyclopentan (135) werden nach der unter II.2.10.2. beschriebenen Methode mit $Pd/CaCO_3$ hydriert. Errechneter Verbrauch an H_2 für die Hydrierung: 12,1 ml; gemessen: 12 ml.
Gaschromatographische Analyse(Bedingung 6): 12% 1-Formyl-3-methyl-cyclopentan (139); 88% Norcampher (26).
Ausbeute: 0.3 g.

III. Anhang: Reaktionen mit Diisopropyläthylamin (Hünigbase)

1. Theoretischer Teil

1.1. Ausgangsverbindungen

1.1.1. Diisopropyläthylamin (140)

Diisopropyläthylamin wurde von der Firma Merck bezogen.

1.1.2. Cyclohexen

Zu diesen Reaktionen wurde das handelsübliche Cyclohexen verwendet.

1.1.3. 1-Metnyl-4-hydroxy-bicyclo(2.2.2)octanon-(2) (21)

(21) wurde nach der unter II.2.1.3. beschriebenen Weise hergestellt.

1.2. Umsetzungen

1.2.1. Einleitung

Die Frage, ob die Reaktionen von Ketonen wie (21) mit Trifluormethansulfonsäureanhydrid, das eventuell zum Teil während der Reaktion zur Trifluormethansulfonsäure hydrolysieren könnte, unter Protonenkatalyse zu den entsprechenden

Triflaten verlaufen, war noch nicht eindeutig geklärt, da das System bis jetzt nur heterogen (Natriumbicarbonat) gepuffert wurde. Auch Pyridin eignet sich zur Pufferung dieser Systeme nicht gut, da sich dabei als Niederschlag das Pyridiniumsalz bildet. Zum Reaktionsgemisch sollte deshalb nun eine Hilfsbase zugesetzt werden, die einerseits eine hohe Basizität gegenüber Protonen besitzt, andererseits aber auch keine unerwünschten Nebenreaktionen mit den Reaktionspartnern eingeht.

Nach S.HÜNIG und M. KIESSEL[62] hat sich unter anderen tertiären Aminen besonders das Diisopropyläthylamin (140) als Protonenacceptor zum Beispiel bei Alkylierungsreaktionen und bei der Bildung von olefinischen Doppelbindungen durch Abspaltung von Halogenwasserstoff aus Alkylhalogeniden bewährt. Es handelt sich dabei um ein tertiäres Amin, welches sich aufgrund des räumlichen Aufbaus nur äußerst langsam quarternieren läßt, aber dennoch gegenüber Protonen eine hohe Basizität besitzt.

1.2.3. Umsetzung von 1-Methyl-4-hydroxy-bicyclo(2.2.2)-octanon-(2) (21) mit Diisopropyläthylamin und Trifluormethansulfonsäureanhydrid

Bei der Umsetzung von 1-Methyl-4-hydroxy-bicyclo(2.2.2)-octanon-(2) (21) mit Trifluormethansulfonsäureanhydrid unter Zusatz von Diisopropyläthylamin (140), die wie unter III.2.1. beschrieben, durchgeführt wurde, setzte während des langsamen Erwärmens bei -10^{o} schlagartig eine äußerst heftige Reaktion unter gleichzeitiger Gasentwicklung ein,

wobei sich im Reaktionskolben ein Festprodukt bildete, das dann von der verbliebenen Lösung abgetrennt wurde.

1.2.3. Umsetzung von Cyclohexen mit Diisopropyläthylamin (140) und Trifluormethansulfonsäureanhydrid

Der exotherme Reaktionsverlauf bei der Umsetzung von (21) mit (140) und Trifluormethansulfonsäureanhydrid konnte vorerst nicht geklärt werden. Sollte sich aber bei dieser Reaktion Difluorcarben gebildet haben, könnte es leicht durch Addition an eine Doppelbindung nachgewiesen werden. Um diese Vermutungen zu überprüfen, wurde nun Cyclohexen und Diisopropyläthylamin (140) mit Trifluormethansulfonsäureanhydrid, wie unter III.2.2. beschrieben, umgesetzt, das mit Difluorcarben zu (141) (Abb.:92) reagieren sollte. Auch hier setzte die Reaktion bei etwa -10° ebenfalls unter Gasentwicklung und in der gleichen Heftigkeit wie bei der Umsetzung von 1-Methyl-4-hydroxy-bicyclo(2.2.2)octanon-(2) (21) ein. Es entstand dabei wieder ein Festprodukt, dessen spektroskopische Daten denen des unter III.1.2.2. entstandenen Festprodukts entsprachen. Auch die Spektren des Destillationsproduktes waren mit denen des Destillats von III.1.2.2. identisch. Das Additionsprodukt (141) wurde jedoch nicht gefunden. Aus diesen Ergebnissen konnte vermutet werden, daß die bei diesen Umsetzungen gewonnenen Produkte keine Reaktionsprodukte von 1-Methyl-4-hydroxy-bicyclo(2.2.2)octanon-(2) (21) oder Cyclohexen mit Trifluormethansulfonsäureanhydrid bzw. Diisopropyläthylamin (140) sind, sondern aus-

schließlich durch Reaktion des Trifluormethansulfonsäureanhydrids mit Diisopropyläthylamin (140) entstanden sein müssen. In der Tat ist bekannt, daß die Sulfonylgruppe eine außerordentliche Fähigkeit zeigt, sowohl als elektrophile wie nucleophile Abgangsgruppe zu fungieren, als auch durch ihre elektronenanziehende Kraft, daranhängende Anionen zu stabilisieren. Diese Reaktivität wird zum Beispiel noch durch elektronenanziehende Substituenten, wie zum Beispiel im Trifluormethansulfonyl (CF_3SO_2) erhöht. J.B. HENDRICKSON, R. BERGERON, A.GIGA und D.STERNBACH[63] untersuchten die Reaktivität von Trifluormethansulfonyl auf Stickstoff und Kohlenstoff und konnten dabei zeigen, daß z.B. Triflamide gewöhnlich stabile, kristalline, lösliche Sulfonamide sind, die quantitativ aus Aminen und Trifluormethansulfonsäureanhydrid hergestellt werden können. Auch konnten sie zeigen, daß zwei Arten der Spaltung möglich sind (Abb.:93). So setzt sich z.B. Benzyltriflimid, $C_6H_5CH_2N(SO_2CF_3)_2$ (142) mit Bromid und Methoxidionen zu Benzylbromid (143) und Methyläther in einer SN2-Reaktion um. Diese Substitution geht nur dann leicht, wenn zwei Triflylreste vorhanden sind. (Abb.:94) Die Eliminierung des Trifluormethansulfinatanions vom Stickstoff wurde nur in drei repräsentativen Fällen beobachtet, die Abb.: 95 zeigt.

Abb.:92 (141)

Abb.:93

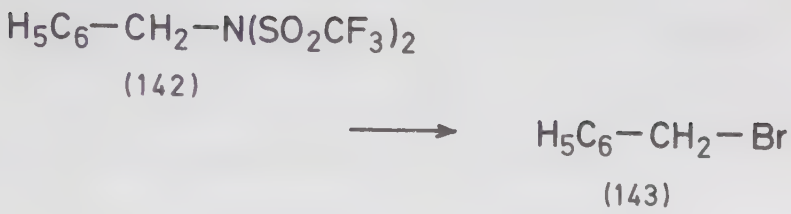
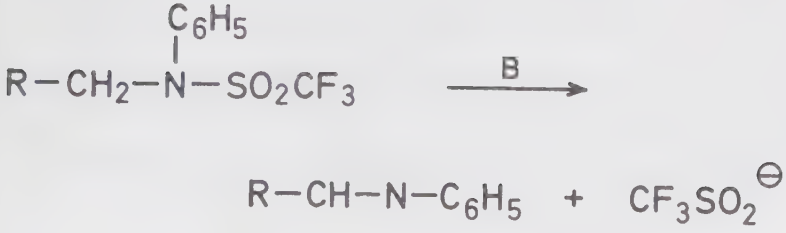


Abb.:94



a) R = p Br – C_6H_4 – CO

b) R = C_6H_5

c) R = n C_4H_9

Abb.:95

1.2.4. Umsetzung von Diisopropyläthylamin (140) mit Trifluormethansulfonsäureanhydrid

1.2.4.1. Ohne Zusatz eines Lösungsmittels

Um die oben erläuterten Vermutungen zu überprüfen, ließ man nun Diisopropyläthylamin (140) mit Trifluormethansulfonsäureanhydrid reagieren. Auch hier entsprach der Reaktionsverlauf dem von III.1.2.2. und III.1.2.3. Die Reaktion setzte ebenfalls unter heftiger Gasentwicklung bei ca. -10°, unter langsamer Bildung eines Festproduktes ein.

1.2.4.2. In Methylenchlorid als Lösungsmittel

Arbeitet man dagegen in absolutem Methylenchlorid als Lösungsmittel, so kann die sonst explosionsartig bei -10° einsetzende Reaktion so gesteuert werden, daß unter Sieden verläuft. Auch diese Reaktion führte zu den selben Ergebnissen. Festprodukt und Destillat entsprach dem von III.1.2.2., III.1.2.3 und III.1.2.4.1. Außerdem wurden die bei diesen Reaktionen entstandenen Gase über Waschflaschen und Trockenturm in eine Br_2/CH_2Cl_2-Lösung geleitet und aufgefangen.

1.2.5. Identifizierung

1.2.5.1. Festprodukt

Aufgrund der NMR und IR-Spektren:

NMR (CD_3OD): τ = 8.69, d, 12H (CH_3 der beiden Isopropylgruppen), J = 10 HZ; τ = 8.75, t, 3H (CH_3 der Äthylgruppe), J = 7 HZ; τ = 6.0-7.05, m, 4H ($-CH_2-$ und $-CH-$)

IR (KBr) [cm^{-1}] : 1490, 1470, 1425, 1385, 1280-1220, 1175-1125, 1029, 920, 785, 755

wurde das Festprodukt als Diisopropyläthyl-trifluormethansulfonylammoniumtrifluormethansulfonat (144) identifiziert (Abb.:96). Das Massenspektrum wies m/e = 129, den Molekülpeak von (140) auf.

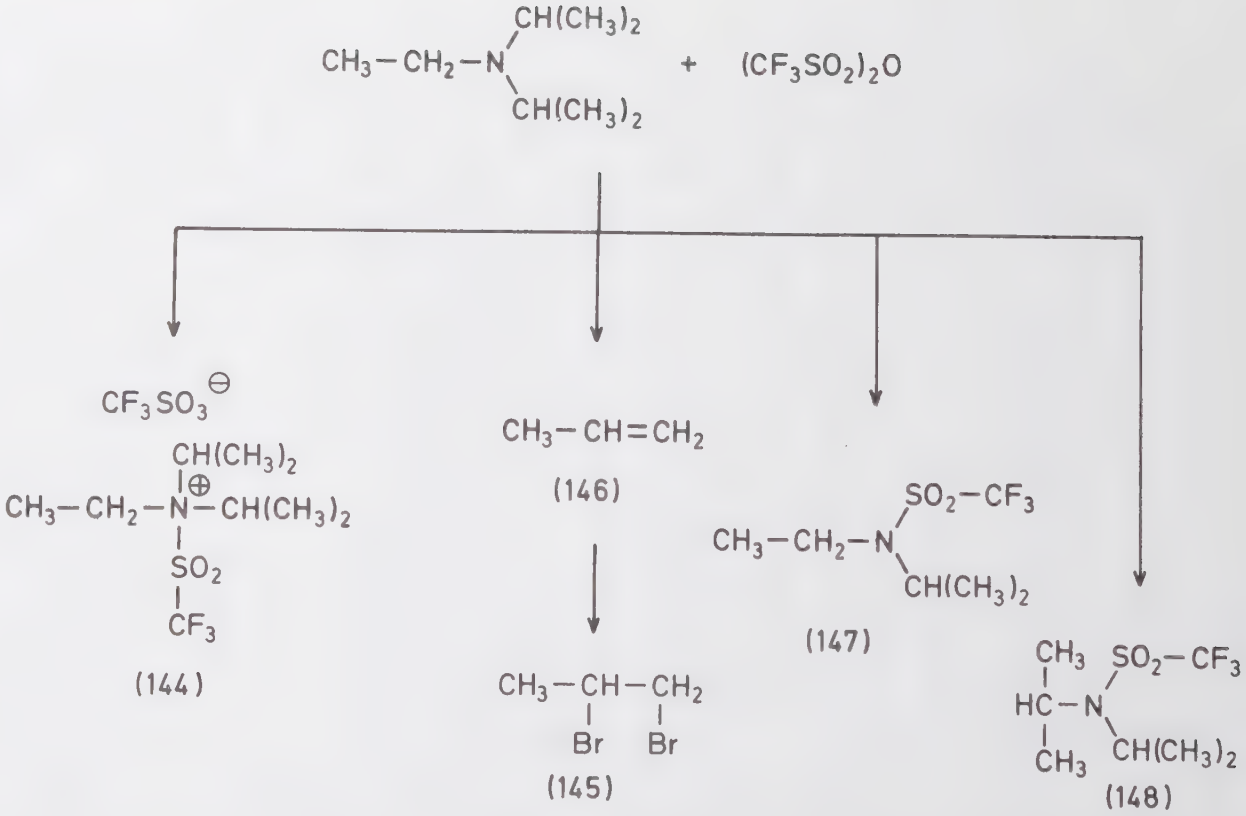
1.2.5.2. Gasförmige Produkte

Die Methylenchloridlösung wurde aufgearbeitet und das Rohprodukt sodann destilliert. Bei dem Destillat handelt es sich um 1,2-Dibrompropan (145) (MS, IR und NMR-Spektren sind mit denen einer Vergleichssubstanz identisch). Das heißt aber auch, daß während der Reaktion von (140) mit Trifluormethansulfonsäureanhydrid Propen (146) abgespalten worden ist. Dibromäthan, das Additionsprodukt des Äthylens, das theoretisch auch von (140) abspaltbar wäre, wurde jedoch nicht gefunden.

1.2.5.3. Trennung der einzelnen Komponenten des Destillats

Laut Gaschromatogramm bestand das Destillat aus drei Komponenten (9% (Komponente 1), 18% (Komponente 2) und 73% (Komponente 3) (Y). Sie wurden präparativ gaschromatographisch getrennt und spektroskopisch untersucht. Die Komponente 1 wurde als Isopropyläthyltrifluormethansulfonylamin (147), MS: m/e = 219; NMR: τ = 5.9-6.7, m; τ = 8.75, m; τ = 8.78, m (Abb.:96) und die Komponente 2 als Diisopropyltrifluormethansulfonylamin (148) MS: m/e = 233 (Abb.:96) identifiziert. Der Komponente 3 (Y) konnte, trotz der vorliegenden Spektren, bis jetzt noch keine Struktur zugeordnet werden.

Abb.:96


CH(CH3)2
CH3–CH2–N
CH(CH3)2
+ (CF3SO2)2O
CF3SO3⊖
CH(CH3)2
CH3–CH2–N⊕–CH(CH3)2
SO2
CF3
(144)
CH3–CH=CH2
(146)
CH3–CH–CH2
Br Br
(145)
SO2–CF3
CH3–CH2–N
CH(CH3)2
(147)
CH3 SO2–CF3
HC–N
CH3 CH(CH3)2
(148)

2. Experimenteller Teil

2.1. Umsetzung von 1-Methyl-4-hydroxy-bicyclo(2.2.2)-octanon-(2) (21) mit Diisopropyläthylamin und Trifluormethansulfonsäureanhydrid

In einen 500 ml-Dreihalskolben mit Rührer, Rückflußkühler und Tropftrichter gibt man bei -70° unter ständigem Rühren zu 6 g 1-Methyl-4-hydroxy-bicyclo(2.2.2)octanon-(2) tropfenweise 10 g Trifluormethansulfonsäureanhydrid und dann 40 ml Hünigbase und läßt langsam erwärmen. Bei -10° setzt schlagartig eine äußerst heftige Reaktion ein unter gleichzeitiger lebhafter Gasentwicklung. Man rührt noch zwei Stunden bei Zimmertemperatur, wobei in der Reaktionsmischung Diisopropyläthyl-trifluormethansulfinylammoniumtrifluormethansulfonat (144) als Festprodukt anfällt, das in Äther nicht löslich ist. Man filtrirt das Festprodukt ab und gießt dann die verbliebene Lösung in 600 ml gesättigte wäßrige Natriumcarbonatlösung, die mit 150 ml Äther überschichtet ist. Man trennt die Ätherphase im Scheidetrichter ab und extrahiert die wäßrige Lösung noch viermal mit Äther. Die vereinigten Ätherextrakte werden über Natriumsulfat getrocknet, das Lösungsmittel wird über eine Vigreux-Kolonne entfernt und das angefallene dunkelbraune Rohprodukt destilliert.

Ausbeute: Diisopropyläthyl-trifluormethansulfinylammonium-trifluormethansulfonat (144) 4 g; Schmp. 94-96°.

Destillat (Gemisch aus Isopropyläthyltrifluormethansulfonyl-

amin (147), Diisopropyltrifluormethansulfonylamin (148) und einer nicht identifizierten Komponente (Y).

2,4 g; $Sdp._{0.9}$ 60-67°.

Destillat:

NMR (CCl_4): τ = 2.67, m; τ = 4.5-6.83, m, τ = 8.6, s, τ = 8.72, s, τ = 8.83, s;

IR [cm^{-1}] : 3050, 1770, 1600, 746, 640.

2.2. Umsetzung von Cyclohexen mit Diisopropyläthylamin und Trifluormethansulfonsäureanhydrid

2 g Cyclohexen werden mit 36 g Trifluormethansulfonsäureanhydrid und 40 ml Diisopropyläthylamin nach der unter III.2.1. beschriebenen Methode umgesetzt und aufgearbeitet. Der Reaktionsverlauf entsprach dem in III.2.1. beschriebenen. Ausbeute: Diisopropyläthyl-trifluormethansulfinylammonium-trifluormethansulfonat (144): 4 g; Schmp. 94-96°.

Destillat (Gemisch aus Isopropyläthyltrifluormethansulfonylamin (147), Diisopropyltrifluormethansulfonylamin (148) und einer nicht identifizierten Komponente (Y): 0.5 g; $Sdp._{12}$ 110-130°.

Destillat:

NMR (CCl_4): τ = 2.7, s, τ = 6.6, m, τ = 8.7, s, τ = 8.81, s;

IR : 1740, 1590, 1120, 751, 675 [cm^{-1}]

2.3. Umsetzung von Trifluormethansulfonsäureanhydrid mit Diisopropyläthylamin

2.3.1. Ohne Lösungsmittel

In einem 250 ml-Dreihalskolben mit Tropftrichter und Kühler werden unter ständigem Rühren 12 g Trifluormethansulfonsäureanhydrid tropfenweise unter Kühlung bei -70° mit 40 ml Diisopropyläthylamin versetzt. Die bei der Reaktion entstehenden Gase werden über Waschflaschen und Trockenturm in eine Br_2/CH_2Cl_2-Lösung geleitet. Auch hier entsprach der Reaktionsverlauf dem unter III.2.1. beschriebenen.

2.3.2. In Lösungsmittel

Die Reaktion wird wie unter III.2.3.1. beschrieben, durchgeführt, nur daß das Trifluormethansulfonsäureanhydrid in 20 ml absol. Methylenchlorid vorliegt. Dadurch wird erreicht, daß die sonst explosionsartig bei -10° einsetzende Reaktion unter mäßigem Sieden verläuft.

2.3.3. Aufarbeitung der unter III.2.3.1. und III.2.3.2. gewonnenen Reaktionsprodukte

Die Aufarbeitung erfolgt wie unter III.2.1. beschrieben und führt sowohl bei 2.3.1. als auch bei III.2.3.2. zum selben Ergebnis. Diisopropyläthyl-trifluormethansulfinylammoniumtrifluormethansulfonat (144); Destillat: Gaschromatographische Analyse (Bedingung 5) 9% Isopropyläthyltrifluormethansulfonylamin (147), 18% Diisopropyltrifluormethansulfonylamin (148) und 73% einer nicht identifizierten Komponente (Y).

Aufarbeitung der Methylenchloridlösung:

Zur Entfernung des überschüssigen Broms wird die Methylenchloridlösung mit gesättigter, wässriger Natriumsulfitlösung extrahiert. Man trocknet anschließend über Calciumchlorid, entfernt das Methylenchlorid über eine Vigreux-Kolonne und destilliert den Rückstand. Gaschromatographische Analyse (Bedingung 5): 100% 1,2-Dibrompropan (145).

Ausbeute:

Diisopropyläthyl-trifluormethansulfinylammoniumtrifluormethansulfonat (144)	: 4 g;	Schmp. 96-98°
Destillat von 2.3.1.	: 0.9 g;	$Sdp._{12}$ 100-102°
Destillat von 2.3.2.	: 2.6 g;	$Sdp._{12}$ 100-110°
1,2-Dibrompropan (145)	: 0.03 g;	$Sdp._{12}$ 85°

Diisopropyläthyl-trifluormethansulfinylammoniumtrifluormethansulfonat (144)

NMR (CD_3OD): τ = 8.69, d, 12H (CH_3 der beiden Isopropylgruppen), J = 10 Hz; τ = 8.75, t, 3H (CH_3 der Äthylgruppe), J = 7 Hz, τ = 6.0-7.05, m, 4H ($-CH_2-$ und -CH-)

IR (KBr) [cm^{-1}] : 1490, 1470, 1425, 1385, 1280-1220, 1175-1125, 1029, 920, 785, 755

MS: m/e = 129

1,2-Dibrompropan (145)

NMR (CCl_4): τ = 8.15, d, 3H (CH_3-Gruppe), J = 7 Hz; τ = 5.6-6.7, m, 3H ($-CH_2-$ und -CH-)

IR [cm^{-1}] : 1155, 1000, 640

MS: m/e = 202.

Mit Hilfe der präparativen Gaschromatographie (Bedingung 5) konnten die (147), (148) und (149) des Reaktionsgemisches getrennt werden.

Isopropyläthyltrifluormethansulfonylamin (147)

NMR (CS_2): τ = 8.78, d, 6H (CH_3 der Isopropylgruppe), J = 10 Hz; τ = 8.75, t, 3H (CH_3 der Äthylgruppe), J = 7 Hz; τ = 5.9-6.7, m, 2H ($-CH_2-$)

IR (CS_2) $[cm^{-1}]$: 1780, 1380, 1222, 1205, 1180, 1120, 1050, 988, 940, 776, 685.

MS: m/e = 129

Diisopropyltrifluormethansulfonylamin (148)

IR (CS_2) $[cm^{-1}]$: 1380, 1350, 1120, 842

MS: m/e = 233

Komponente 3 (Y)

NMR (CS_2): τ = 8.73, s; τ = 8.84, s

IR (CS_2) $[cm^{-1}]$: 1340, 1140, 1110, 1090, 750

MS: m/e = 327

3. Zusammenfassung

Bei der Reaktion von Diisopropyläthylamin mit Trifluormethansulfonsäureanhydrid entstehen Diisopropyläthyl-trifluormethansulfinyl-ammonium-trifluormethansulfonat (144), Propen (146), das als 1,2-Dibrompropan (145) isoliert wurde, Isopropyläthyl-triflamid (147) und Diisopropyl-triflamid(148) neben einem weiteren Produkt, deren Struktur bisher noch nicht festgelegt werden konnte.

IV. Literaturverzeichnis

1) C. Chassin, Dissertation, Univ. Tübingen, 1970

2) C.K. Ingold, Structure and Mechanism in Organic Chemistry, G. Bell and Sons Ltd. London (1953) S. 420

3) G. Köbrich, Angew. Chem. 77, 75 (1965)

4) J. Csapilla, Chimia 18, 37 (1964)

5) J.F. Bunett, Angew. Chem. 74, 731 (1962); Internat. Edit. 1, 225 (1962)

6a) C.A. Grob und P.W. Schiess, Angew. Chem. 79, 1 (1967); Internat. Edit. 6 1 (1967)

b) C.A. Grob und W. Baumann, Helv. Chim. Acta 38, 594 (1955)

c) C.A. Grob, Angew. Chem. 81, 543 (1969)

7a) M. Hanack und J. Dolde, Tetrahedron Letters (London) 1966, 321

b) W. Kraus und W. Rothenwöhrer, Tetrahedron Letters (London) 1967, 10007

c) W. Kraus, W. Rothenwöhrer, W. Kaiser und M. Hanack, Tetrahedron Letters (London) 1966, 1705

d) M. Hanack, W. Kraus, W. Rothenwöhrer, W. Kaiser und G. Wentrup, Liebigs Ann. Chem. 703, 44 (1967)

8a) A. Eschenmoser und A. Frey, Helv. Chim. Acta 35, 1660 (1952)

b) S. Julia und C. Gueremy, Bull. Soc. Chim. France 1965, 3002

c) J. A. Marshall. C.J.V. Scanio, J. org. Chem. 30, 3019 (1965)

d) K. Manninen und H. Krieger, Tetrahedron Letters (London) 1967, 2071

e) K.H. Baggaley, W.H. Evans, S.H. Graham und D.H. Jones, Tetrahedron 24, 3445 (1968)

f) W.F. Erman und H.C. Kretschmar, J. org. Chem. 33, 1545 (1968)

9a) R.F. Zürcher und J. Kalvoda, Helv. Chim. Acta 44, 198 (1961)

b) G.L. Buchanan, A.C.W. Curran, J.M. McGrae und G.W. McLay, Tetrahedron 23, 4729 (1967)

c) P.G. Gassman und J.M. Hornback, J. Amer. Chem.Soc. 91, 5817 (1969)

d) P.G. Gassman und J.M. Hornback, Tetrahedron Letters (London) 1969, 1325

10) W.H. Dennis, jr., L.A. Hull und D. Rosenblatt, J. org. Chem. 32, 3783 (1967)

11a) F. Bohlmann und D. Schumann, Chem. Ber. 98, 3133 (1965)

b) J.L. Neumeyer, M. McCarthy und K. Weinhardt, Tetrahedron Letters (London) 1967 1059

c) G.L. Buchanan, A. McKillop und R.A. Raphael, J. Chem. Soc. (London) 1965, 833

d) W. Kraus, Angew. Chem. 78, 335 (1966); Internat. Edit. 5, 316 (1966)

e) W. Kraus und W. Rothenwöhrer, Tetrahedron Letters (London) 1968, 1013

12a) W. Kraus und C. Chassin, Tetrahedron Letters (London) 1970, 1003

b) W. Kraus und C. Chassin, Tetrahedron Letters (London) 1970, 1113

c) W. Kraus und C. Chassin, Liebigs Ann. Chem. 735, 198 (1970)

d) W. Kraus, W. Rothenwöhrer, H. Sadlo und G. Klein, Angew. Chem. 84, 643 (1972)

13a) W. Kraus, C. Chassin und R. Chassin, Tetrahedron Letters (London) 1970, 1277

b) W. Kraus und C. Chassin, Tetrahedron Letters (London) 1970, 1443

c) W. Kraus und C. Chassin, Liebigs Ann. Chem. 747, 98 (1971)

14) J.C. Craig, M.D. Bergenthal, J. Fleming und J.Harley-Mason, Angew. Chem. 81, 437 (1969)

15a) M. Nakagawa, G. Nakaminami, F. Ogura und H. Ono, J. org. Chem. 35, 1485 (1962)

b) M. Nakagawa, G. Nakaminami, F. Ogura und H. Ono, J. org. Chem. 35, 1488 (1962)

c) G. Nakaminami, J. org. Chem. 35, 1629 (1962)

16) P.E. Peterson und J. M. Indelicato, J. Amer. chem. Soc. 90, 6515 (1968)

17) S. Bocher, Dissertation Univ. Tübingen 1971 S. 20

18) M. Frydman, R. Bixon, M. Sprecher und Y. Mazur, Chem. Comm. 1969, 1044

19) Th.E. Dueber, P.J. Stang, W.D. Pfeifer, R.H. Summerville, M.A. Imhoff, P. v. Raguè Schleyer, K. Hummel, S. Bocher, C.E. Harding und M. Hanack, Angew. Chem. 82, 517 (1970)

20) R.L. Hansen, J. org. Chem. 30, 4322 (1965)

21) A. Streitwieser, C.R. Wilkins und E. Kielmann, J. Amer. chem. Soc. 90, 1598 (1968)

22) T.M. Su, W.F. Sliwinski und P.v.R. Schleyer, J. Amer. chem. Soc. 91, 5386 (1969)

23) C.G. Overberger und E. Sarlo, J. Amer. chem. Soc. 85, 2446 (1963)

24) M.H. Karger und Y. Mazur, J. org. Chem. 36, 528 (1971)

25) M.H. Karger und Y. Mazur, J. org. Chem. 36, 532 (1971)

26) M.H. Karger und Y. Mazur, J. org. Chem. 36, 540 (1971)

27) C. Chassin, Persönliche Mitteilung

28) J. Libman, M. Sprecher und Y. Mazur, Tetrahedron 25, 1679 (1969)

29a) S. Winstein, G.A. Olah and P.v.R. Schleyer in Carbonium Ions Vol. III, Wiley Interscience

b) H.M. Walborsky, J. Webb und C.G. Pitt, J. org. Chem. 28, 3214 (1963)

c) J.A. Berson und P. Reynold-Warnhoff, J. Amer. chem. Soc. 86, 595 (1964)

d) R.R. Sauers, R.A. Parent und H.M. How, Tetrahedron 21, 2907 (1965)

e) N.A. LeBel und J.E. Huber J. Amer. chem. Soc. 85, 3193 (1963)

30) Organic Syntheses, Coll Vol 4, 940 (1963)

31) T. Gramstad und R.N. Hazeldine, J. chem. Soc. (London) 1957, 4069

32) J. Colonge und R. Vuillemet, Bull. Soc. Chim. France 1961, 2235

33) H.D. Holtz und L.M. Stock, J. Amer. chem. Soc. 86, 5183 (1964)

34) H.A. Bruson und T.W. Riener, J. Amer. chem. Soc. 64, 2850 (1942)

35) S. Julia und C. Gueremy, Bull. Soc. Chim. France 1965, 3002

36a) A.J. Birch, J. chem. Soc. 1944, 430

b) A.J. Birch, H. chem. Soc. 1946, 593

37) W. Hückel und U. Worffel, Chem. Ber. 88, 339 (1955)

38) W. Kraus, Liebigs Ann. Chem. 685, 97 (1965)

39a) M. Makosza und W. Wawrzyniewicz, Tetrahedron Letters (London) 1969, 4659

b) R.C.DeSelms und C.M. Combs, J. org. Chem. 28, 2206 (1963)

c) E. Bergman J. org. Chem. 28, 2210 (1963)

d) K. Alder und E. Windemuth, Chem. Ber. 71, 2404 (1938)

e) C.W. Jefford, Chimia 24, 357 (1970)

40) W. Rothenwährer, Dissertation Univ. Tübingen (1967)

41) W. Kraus, Chem. Ber. 97, 2719 (1964)

42) W. Kraus, Chem. Ber. 97, 2726 (1964)

43) A.A. Youssef, M.E. Baum und H.M. Walborsky, J. Amer. chem. Soc. 81, 4709 (1959)

44) M. Hanack, Persönliche Mitteilung

45) D.S. Noyce, J. Amer. chem. Soc. 72, 924 (1950)

46a) R.P. Lutz und J.D. Roberts, J. Amer. chem. Soc. 84, 3715 (1962)

b) C.J. Collins, C.K. Johnson, J. Amer. chem. Soc. 95, 4766 (1973)

47) O.R. Rodig und R.J. Sysko, J. Amer. chem. Soc. 94, 6475 (1972)

48a) J.D. Roberts, W. Bennett und R. Armstrong, J. Amer. chem. Soc. 72, 3329 (1950)

b) J.D. Roberts und W. Bennett, J. Amer. chem. Soc. 76, 4623 (1954)

c) J. D. Roberts, C.C. Lee und W.H. Saunders Jr., J. Amer. chem. Soc. 77, 3034 (1955)

49) S. Winstein, H.M. Walborsky und K. Schreiber, J. Amer. chem. Soc. 72, 5795 (1950)

50) R.C. Bingham, W.F. Sliwinski und P.v.R. Schleyer, J. Amer. chem. Soc. 92, 3472 (1970)

51) L.A. Paquette und S.E. Wilson, J. org. Chem. 37, 3849 (1972)

52) J.R. Lacher, J.W. Pollack und J.D. Park, J. Chem. Phys. 20, 1047 (1952)

53) K.B. Wiberg und B.J. Nist, J. Amer. chem. Soc. 83, 1226 (1961)

54) S. Forsén und T. Norin, Tetrahedron Letters (London) 1964, 2845

55) R.T. LaLonde und L.S. Forney, J. Amer. chem. Soc. 85, 3767 (1963)

56) A. J. Speziale und K.W. Ratts, J. Amer. chem. Soc. 84, 857 (1962)

57) Organikum, VEB Deutscher Verlag der Wissenschaften, Berlin 1969, S. 547

58) Organikum, VEB Deutscher Verlag der Wissenschaften, Berlin 1969, S. 390

59) Organikum, VEB Deutscher Verlag der Wissenschaften, Berlin 1969, S. 314

60) H. Beyer, Lehrbuch der Organischen Chemie, S. Hirzel Verlag Leipzig, 1967

61) Organikum, VEB Deutscher Verlag der Wissenschaften, Berlin 1969, S. 423

62) S. Hünig und M. Kiessel, Chem. Ber. 91, 380 (1958)

63) J.B. Hendrickson, R. Bergeron, A. Giga und D. Sternbach, J. Amer. chem. Soc. 95, 3412 (1973)

L e b e n s l a u f

21.9.45	Geburt in Ulm als Tochter des Bundesbahn-Oberinspektors Oskar Zartner und seiner Ehefrau Eugenie, geborene Fritzsching
1952-1956	Volksschule in Kornwestheim und Ulm
1956-1965	Besuch des Humboldt-Gymnasiums in Ulm
1965	Abitur
1965-1967	Studium der Chemie und Biologie an der Universität Tübingen
1967	Vordiplomprüfung in Biologie
1967-1968	Studium der Chemie und Biologie an der Universität München
1968-1969	Studium an der Universität Tübingen
1969	Diplomprüfung in Biologie
1969-1970	Diplomarbeit unter der Leitung von Herrn Prof. Dr. H.Metzner
1971	Staatsexamen in Chemie und Biologie
1970-1973	experimentelle Doktorarbeit unter der Leitung von Herrn Prof. Dr. W. Kraus

Meine akademischen Lehrer waren die Herren Professoren

H. Autrum, E. Bayer, H. Becker, E. Bünning, R. Gompper, R. Huisgen, F. Klages, F. Lynen, H. Metzner, F. Möhres, E. Müller, W. Rüdorff, G. Schwab.

Druck: Polyfoto - Dr. Vogt KG
7000 Stuttgart 1, Forststr. 58
Telefon (0711) 61 06 41 / 42

Druck: Polyfoto - Dr. Vogt KG
7000 Stuttgart 1, Forststr. 58
Telefon (0711) 61 06 41 / 42